ENCYCLOPÉDIE

CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ARSON et AUDOUIN, ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne du gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; BERTHELOT, sénateur, membre de l'Institut
BOUILHET, ing. dir. de la maison Christofle; M. BOURGEOIS, répétiteur à l'École polytechnique
BOURGOIN, professeur à l'École de pharm.; BOUTAN, ingénieur des Mines
BRESSON, ancien directeur des mines et usines de la Société autrichienne des chemins de fer de l'État
CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz; Ad. CARNOT, directeur des études de l'École des mines;
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; CLÈVE, profess. à l'Université d'Upsal; CUMENGE, ingén. en chef des mines
CURIE (J.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier; DEBIZE, ingénieur en chef des manuf. de l'État
DEBRAY, membre de l'Institut; DECAUX, directeur des teintures des manuf. de l'État; DEHÉRAIN, prof. au Muséum
DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Caen; DUBREUIL, président de la chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX prof. à l'Instit. agronom.; DUPRÉ, s.-dir. du labor. municipal; DUQUESNAY, ing. des manuf. de l'État
EUVERTE, directeur des forges de Terre-Noire; DE FORCRAND, docteur ès sciences; FUCHS, ing. en chef des Mines
GAUDIN, ancien élève de l'École polytechnique, prof. de chimie; GIRARD, directeur du laboratoire municipal
L. GRUNER, inspecteur général des mines; GUNTZ, maître de conférence à la Faculté des sciences de Nancy
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain
JOANNIS, maître de conférences à la Faculté des sciences de Bordeaux; JOLY, maître de conférences à la Sorbonne
JUULIE, pharmacien en chef de l'hospice Dubois; JUNGFLEISCH, professeur à l'École de pharmacie
KULB, administrateur de la Société des manufactures des produits chimiques du Nord
LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; LEMOINE, ing. en ch. des ponts et chaussées, examin. à l'École polytechnique
LODIN, ing. des mines; MALLARD, prof. à l'École des mines; MARGOTTET, prof. à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du conseil d'admin. de la compagnie paris. du gaz
MATHEY, dir. des houillères de Blanzy; MEUNIER (STANISLAS), aide-natur. au Muséum; MOISSAN, agrégé à l'Éc. de pharm.
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique
MUNTZ, dir. des travaux pratiques de Chimie au cons. des arts et métiers; NIVOIT, profess. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; OGIER, dir. du laboratoire de toxicologie à la préfecture de police
PABST, chimiste principal au laboratoire municipal; PARMENTIER, profes. à la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de produits chim. du midi; PERSOZ fils, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; PORTES, pharm. en chef de l'hôpital de Lourcine; PRUNIER, prof. à l'École de pharmacie
RIBAN, directeur du laboratoire de la Sorbonne; ROSWAG, ingénieur civil des Mines
ROUSSEAU, s.-dir. du laboratoire de chimie de la Sorbonne; SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse
SARRAU, professeur à l'École polytechnique; SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à l'École de pharmacie de Nancy
SCHLŒSING, prof. au Conservatoire des arts et métiers; SOREL, anc. ingén. des manuf. de l'État
TERREIL, aide-naturaliste au Muséum; TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille
URBAIN, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures; VERNEUIL, professeur de chimie
VIEILLE, ing. des poudres et salpêtres; VILLIERS, agrégé à l'École de pharm.; VINCENT, prof. à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon; WELDON, membre de la Société royale de Londres, etc.

TOME VIII

CHIMIE ORGANIQUE

8e *fascicule.* (Appendice)

Essai sur l'isomérie de position

Par M. ALBERT COLSON

Répétiteur à l'École polytechnique

PARIS

Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER,
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1887

APPENDICE AU FASCICULE VIII

ESSAI

SUR

L'ISOMÉRIE DE POSITION

Par **ALBERT COLSON**

Répétiteur à l'École polytechnique.



INTRODUCTION

Avant d'aborder l'étude de l'isomérie, nous croyons utile de résumer brièvement les principes usités par les atomistes pour symboliser la filiation des corps organiques. Ces notions élémentaires ne s'adressent qu'aux débutants ou aux élèves qui ont puisé leurs principes à une source étrangère à la chimie atomique. L'abord des formules atomiques, nous le savons par nous-même, étonne l'esprit, les hypothèses ne le satisfont pas toujours, et l'emploi d'une notation qui n'est point familière est un nouvel obstacle. Nous nous sommes proposé d'aplanir quelques-unes de ces difficultés en esquissant les idées fondamentales sur lesquelles reposent les formules dites de *constitution*, formules qui prennent de jour en jour une plus grande extension et dont l'industrie des matières colorantes vulgarise l'usage; nous avons passé sous silence la notion d'atome, et, élève de M. Fremy, nous nous sommes efforcé de n'appuyer la théorie que sur des faits.

Nous débuterons par un exposé sommaire de la théorie des radicaux et de l'isomérie dans la série grasse, ces notions étant indispensables pour comprendre les formules relatives aux isomères de position.



CHAPITRE PREMIER

THÉORIE DES RADICAUX

Un radical est un groupement de plusieurs éléments, groupement réel ou hypothétique qui joue le rôle d'un corps simple. Ampère imagina le premier, l'*ammonium*, pour expliquer les analogies des sels ammoniacaux et des sels alcalins ; mais cette conception ne devint classique qu'à la suite de la découverte du cyanogène, qui permit à Gay-Lussac de prouver directement qu'un corps composé peut réellement se comporter comme un corps simple.

Les radicaux ont été introduits en chimie organique à la suite des substitutions, et leur extension est devenue une des bases de la théorie atomique ; aussi allons-nous exposer leur filiation après avoir dit ce qu'est une formule de constitution.

Si une formule correspondait toujours à un corps unique, la notation chimique ne présenterait aucune difficulté, mais on est souvent conduit et par l'analyse élémentaire et par l'étude des propriétés physiques et chimiques à assigner une même formule brute à des corps différents : de tels corps sont dits *isomères*. On distingue ces composés par les divers groupements dont ils sont constitués. C'est généralement la synthèse qui nous renseigne sur la nature de ces groupements. Cependant, avant que l'on ait reconnu toute l'importance de la synthèse, de nombreux symboles étaient en usage dans la science. Ainsi la formule AzO^5,HO, dans la théorie dualistique, représentait l'acide azotique et indiquait que ce corps est composé d'une quantité AzO^5 d'anhydride azotique unie à un poids d'eau HO. Le symbole AzO^6,H dans la théorie unitaire représentait le même corps; il avait été introduit dans la science à la suite des études de H. Davy sur la décomposition des acides ou des sels par la pile électrique.

En formulant l'acide azotique d'après la théorie dualistique, l'azotate de potasse s'écrira : AzO^5KO ; l'azotate d'éthyle sera AzO^5,C^4H^5O, à cause de la définition des sels et du parallélisme des réactions suivantes :

$$AzO^5,HO + KO,HO = AzO^5,KO + 2HO$$

$$AzO^5,HO + C^4H^5O,HO = AzO^5,C^4H^5O + 2HO$$

Dans la deuxième théorie, la notation des azotates de potasse et d'éthyle deviendra :

$$AzO^6,K \qquad AzO^6,C^4H^5.$$

Ces conventions élémentaires vont nous permettre de distinguer un grand nombre d'isomères :

Par exemple, la formule brute $C^4H^4O^4$ représente à la fois l'acide acétique et le formiate de méthyle, mais nous avons admis que dans un acide il existe soit de l'eau basique, soit de l'hydrogène métallique, de sorte que l'acide acétique s'écrira :

$$C^4H^3O^3,HO \text{ ou } C^4H^3O^4,H,$$

et le formiate de méthyle :

$$C^2HO^3,C^2H^3O \text{ ou } C^2HO^4,C^2H^3.$$

On distinguera également l'acétate de méthyle et le formiate d'éthyle ($C^6H^6O^4$), etc.

Acétate de méthyle. . . .	$C^4H^3O^3,C^2H^3O$	ou	$C^4H^3O^4,C^2H^3$
Formiate d'éthyle.	C^2HO^3,C^4H^5O	ou	C^2HO^4,C^4H^5.

Ces formules mettent bien en évidence la dissemblance des groupes qui constituent les molécules isomères : ce sont des *formules de constitution.*

Il existe un autre genre d'isomérie plus délicat à saisir, que l'on rencontre particulièrement dans la classe des carbures saturés, ou dans celle des alcools gras qui s'y rattachent. Envisageons d'abord des carbures saturés, par exemple l'éthane; il est formé de deux groupes méthyle C^2H^3,C^2H^3, car il s'obtient en chauffant l'iodure de méthyle et le sodium dans les proportions indiquées par la réaction :

$$2C^2H^3I + 2Na = 2NaI + C^2H^3,C^2H^3;$$

nous séparons les deux groupes méthyle pour indiquer qu'ils proviennent de deux molécules différentes, comme dans les acides nous isolons l'eau et l'anhydride (HO,AzO^5), bien qu'il n'existe plus ni eau ni oxyde dans le composé, ou, comme dans les sels ammoniacaux, on convient de mettre en évidence soit le groupe AzH^4O, soit le groupe AzH^4.

$$C^4H^3O^3,AzH^4O \qquad C^4H^3O^4,AzH^4.$$

Substituons un équivalent d'iode à l'hydrogène de l'éthane, nous obtiendrons C^2H^3,C^2H^2I. Si nous répétons sur cet iodure la réaction de l'iodure de méthyle et du sodium, il se fera C^2H^3,C^2H^2,C^2H^3.

Dans la constitution de ce carbure entrent trois résidus dont deux proviennent de molécules différentes. Ces résidus ne sont plus identiques, et, selon

qu'un halogène remplacera l'hydrogène dans les groupes méthyle ou dans le groupe C^2H^2, il en résultera des corps dissemblables mais isomères.

$$C^2H^3,C^2H^2,C^2H^2I \text{ et } C^2H^3,C^2HI,C^2H^3.$$

Si l'interprétation de la formation des carbures à l'aide de groupements est rationnelle, nous obtiendrons le carbure $C^2H^2(C^2H^3)^2$, soit au moyen des réactions successives que nous venons d'indiquer, soit en soudant deux groupes méthyle au méthylène C^2H^2. Ces deux modes de synthèse ont été réalisés par MM. Friedel et Crafts. Au lieu d'opérer sur des molécules identiques, ces savants ont remplacé l'une d'elles par la benzine, et en présence du chlorure d'aluminium ont obtenu, soit successivement :

$$C^2H^3Cl + C^{12}H^6 = HCl + C^{12}H^5,C^2H^3$$
$$C^{12}H^5,C^2H^2Cl + C^{12}H^6 = HCl + (C^{12}H^5)^2C^2H^2;$$

soit d'emblée, par l'action du chlorure de méthylène sur la benzine :

$$C^2H^2Cl^2 + 2C^{12}H^6 = 2HCl + (C^{12}H^5)^2C^2H^2 \text{ (1)}.$$

Revenons aux deux iodures $(C^2H^3)^2C^2HI$ et $C^2H^3C^2H^2,C^2H^2I$. Ces isomères donneront naissance, par l'adjonction d'un nouveau résidu méthyle, à deux carbures isomères $C^2H^3C^2H(C^2H^3)C^2H^3$ et $(C^2H^3)^2C^2H(C^2H^3)$.

La potasse étendue en réagissant sur les iodures fournit de même deux alcools isomères :

$$C^2H^3,C^2H^2,C^2H^2I + KO,HO = C^2H^3,C^2H^2,C^2H^2O^2H + KI.$$
$$(C^2H^3)^2C^2HI + KO,HO = (C^2H^3)^2C^2HO^2H + KI.$$

Ces deux alcools diffèrent, puisqu'ils ne contiennent plus les mêmes résidus hydrocarbonés. En résumé, la synthèse nous conduit à penser que les réactions se passent comme si des groupements hydrocarbonés et autres se juxtaposaient pour constituer la matière ; et dans cette conception l'isomère des corps présentant la même formule brute résulterait de la différence des groupements ou radicaux constituants. Ce qui donne un poids tout particulier à cette conception, c'est que la plupart des corps qu'elle fait prévoir ont été réalisés par les chimistes ou trouvés dans la nature.

On est allé plus loin, et on a représenté chaque fonction chimique par un groupement spécial. Avant de développer ce point théorique, définissons les groupements ou] radicaux équivalents. Dans les sels SO^4Na, SO^4K, SO^4Ag, SO^4AzH^4, les quantités Na,K,Ag,AzH^4 sont considérées comme équivalentes parce qu'elles saturent un même poids d'acide sulfurique, un même radical électro-négatif SO^4.

Examinons des corps hydrogénés dans chacun desquels les divers équivalents d'hydrogène ne sont pas distincts :

1. Nous reviendrons sur cette réaction quand nous parlerons des isomères de position.

L'acide chlorhydrique HCl, l'eau H^2O^2, l'ammoniaque AzH^3, les carbures d'hydrogène, benzine $C^{12}H^6$, gaz des marais C^2H^4, etc.

Dans ces corps, un équivalent d'hydrogène fait équilibre au reste de la molécule, comme dans un système de forces en équilibre l'une d'elles neutralise l'effet des autres. Exprimons cette idée en écrivant :

$$H,Cl \quad H,O^2H \quad H,AzH^2 \quad H,C^{12}H^5.$$

L'énergie avec laquelle les radicaux $Cl, O^2H, AzH^2, C^{12}H^5$, etc. saturent l'équivalent d'hydrogène écarté des autres est sans doute variable d'un corps à l'autre (la saturation de SO^4 par divers métaux l'est aussi), mais ces radicaux s'alliant à un même poids d'hydrogène seront équivalents tout comme Na, K, Ag, AzH^4, qui font équilibre au groupement SO^4. Les radicaux ci-dessus, équivalents à un seul équivalent d'hydrogène, sont dits univalents.

Les radicaux $O^2, AzH, C^2H^2, C^{12}H^4$, etc. équivalents à H^2, sont nommés bivalents, et ainsi de suite. Cette interprétation des faits nous permet de prévoir que seuls les radicaux de valence semblable Cl O^2H AzH^2I se remplaceront mutuellement :

$$C^4H^5Cl + K,O^2H = C^4H^5,O^2H + KCl$$
$$2(C^2H^3I) + AzH^3 = AzH(CH^3)^2 + 2HI,$$

tandis qu'un seul radical univalent ne remplacera jamais H^2, AzH, etc. Elle a en outre l'avantage de généraliser la théorie des substitutions.

Remarque. — On ne rencontre point de radicaux OH^2, CH^4 parce que les équivalents $O = 8$, $C = 6$ n'indiquent véritablement pas les poids d'oxygène et de carbone qui se déplacent dans les combinaisons. Ces quantités sont $O = 16$, $C = 12$. Nous allons essayer de l'établir.

Pendant longtemps les chimistes n'ont accordé qu'une faible importance à la considération des densités des vapeurs des corps composés. Malgré les recherches entreprises par Dumas en 1827, puis continuées par Mitscherlich, il semblait indifférent que la formule chimique répondît à un volume 2, 3, 4 fois plus grand que le volume occupé par 8 grammes d'oxygène dans les mêmes conditions de température et de pression[1]. Dumas lui-même rapportait à trois volumes de vapeur la formule de l'acide acétique qui ne pouvait être que $C^4H^4O^4$ d'après les analogies chimiques. Les travaux de M. Cahours, en faisant disparaître de semblables exceptions, ont prouvé que les densités de vapeur des composés à *fonction définie* étaient 2 ou 4 [2]. Dès lors l'idée de ramener toutes les formules à 4 volumes de vapeur prit une force nouvelle. L'exactitude de cette conception, dont Gerhardt fut un des ardents promoteurs, a depuis été surabondamment démontrée par la découverte des acides mixtes, par la théorie de l'éthérification due à M. Williamson, par les recherches de Wurtz, par celles

1. Dumas, *Traité de chimie*.

2. Le travail de M. Cahours est de 1847. Il comprend aussi l'étude de la vapeur du pentachlorure de phosphore. L'exception que présente ce corps (dont la fonction chimique est d'ailleurs mal définie) a été expliquée depuis, grâce à la découverte de la dissociation.

de M. Berthelot. Elle est devenue la base incontestée de la notation chimique; elle a conduit à l'établissement des poids moléculaires [1].

Si, partant de ce principe, nous faisons un tableau des formules moléculaires (formules rapportées à 4 vol.) des corps oxygénés :

Eau.	H^2O^2
Oxyde de carbone.	C^2O^2
Alcool.	$C^4H^6O^2$
Éther.	$C^8H^{10}O^2$
Acide acétique.	$C^4H^4O^4$, etc.,

nous nous apercevons que l'oxygène entre toujours dans ces formules avec un équivalent pair (O^{2n}) $(O^2)^n$. La plus petite quantité d'oxygène qui se déplace dans les combinaisons est donc (O^2) et non pas $O = 8$. Ce que nous disons de l'oxygène s'applique au carbone : c'est (C^2) qui véritablement passe d'une combinaison à l'autre,

A l'appui de ce court exposé, citons un passage de la *Mécanique chimique* de M. Berthelot :

« En chimie organique, dit M. Berthelot, pour exprimer les transformations, il est utile de rapporter en général les formules des corps à des poids qui occupent les mêmes volumes gazeux, tous les chimistes sont d'accord sur ce point.... L'équivalent du carbone C peut aussi être doublé et identifié avec son poids atomique 12 ; ce qui simplifie les formules. Pour l'oxygène et le soufre il y a certainement quelque avantage, en chimie organique, à en doubler aussi l'équivalent [2]. »

Indiquons maintenant quels sont les groupements dont les atomistes font usage pour caractériser les fonctions acide, alcool, base en chimie organique.

1° Fonction acide. — La fonction acide est déterminée par le groupe C^2O^4H (at. CO^2H) joint à un radical hydrocarboné univalent; c'est-à-dire par l'accumulation de l'oxygène sur un même équivalent $C^2(C)$ de carbone.

1. Rappelons combien cette détermination présente de difficultés dans la pratique, à cause de la dissociation possible du composé sur lequel on expérimente. La méthode indiquée par MM. Troost et Hautefeuille dans leurs recherches sur la vapeur d'acide hypoazotique est la seule qui donne des résultats certains, quand on ignore à quelle fonction chimique se rattache le composé. La densité par rapport à l'air doit rester invariable quand on diminue la pression.

2. La détermination des poids atomiques de la plupart des éléments peut se faire en partant 1° de la considération des poids moléculaires qui nous a conduit aux nombres 12 et 16 pour équivalents rectifiés du carbone et de l'oxygène ; 2° de la loi de l'isomorphisme. En effet, le poids proportionnel de l'oxygène étant 16, celui du soufre sera 32 à cause des analogies admises. De l'isomorphisme des sulfates et des chromates résulte que le poids proportionnel vrai du chrome devient 52,4 ; mais le fer et l'aluminium, engendrant des aluns isomorphes de l'alun de chrome, leur équivalent sera donc aussi double. La même remarque s'applique au zinc et au cuivre dont les carbonates et les sulfates sont isomorphes du carbonate et du sulfate ferreux; elle est encore vraie pour le calcium, à cause de l'isomorphisme du fer spathique et du carbonate de chaux, etc. L'exactitude de ces conclusions est d'ailleurs contrôlée par l'étude des composés organo-métalliques.

Pratiquement la loi de Dulong et Petit est utilisée dans la détermination des poids atomiques : elle ne donne évidemment qu'une approximation; cependant on ne doit pas oublier, entre autres faits, qu'elle a été l'origine de la découverte de l'uranium.

Nous savons, en effet, 1° que l'acide cyanhydrique au contact de l'eau se transforme en acide formique,

$$4HO + HC^2Az = HC^2O^4H, AzH^3;$$
$$\text{en atomes : } 2H^2O + HCAz = HCO^2H, AzH^3;$$

2° Que tous les cyanures alcooliques se comportent comme l'acide prussique :

$$4HO + C^{2n}H^{2n+1}CAz = C^nH^{2n+1}, C^2O^4H, AzH^3;$$
$$\text{at. : } 2H^2O + C^nH^{2n+1}CAz = C^nH^{2n+1}CO^2H, AzH^3.$$

L'examen de ces équations prouve que le carbone du cyanogène s'oxyde indépendamment du reste de la molécule constituante.

Puisque la fonction acide ne dépend que du groupe C^2O^4H (at. CO^2H), elle doit présenter une certaine constance dans ses données thermiques : cette induction est confirmée par les recherches de MM. Berthelot, Louguinine, Thomsen. D'après ces savants, la chaleur de neutralisation de tous les acides monoatomiques par les alcalis est voisine de $12^{cal},9$ vers 15°, quand les corps sont en solutions étendues.

L'acide correspondant à l'éthane C^2H^3,C^2H^3 étant C^2H^3,C^2O^4H, l'acide du propane $C^4H^5C^2H^3$ étant C^4H^5,C^2O^4H, etc., comparons entre eux les sels de ces divers corps :

Les acétates.	C^2H^3,C^2O^4M	at. : CH^3,CO^2M
Les propionates.	C^4H^5,C^2O^4M	at. : C^2H^5,CO^2M
. . . .	. . . . . .	. . . . . .
Les sels gras en général.	$C^{2n}H^{2n+1},C^2O^4M$	at. : C^nH^{2n+1},CO^2M
ne diffèrent des formiates.	H,C^2O^4M	at. : H,CO^2M

qu'en ce que l'hydrogène est remplacé par un radical hydrocarboné, d'où les noms d'acides méthyl-formique, éthyl-formique, etc., donnés parfois aux acides acétique, propionique, etc.

2° **Fonction alcool.** — L'alcool étant le terme d'oxydation intermédiaire entre le carbure et l'acide, nous prévoyons que cette fonction devra son existence à l'oxydation d'un seul groupe C^2H^3, qu'elle sera caractérisée par le radical C^2H^2,O^2H (at. CH^2,OH).

Cette proposition découle d'ailleurs d'un mode de synthèse général : Le chlore, en réagissant sur un carbure, dont la formule développée est :

$$C^2H^3,C^2H^2 . . . . C^2H^2,C^2H^3$$
$$\text{en atomes : } (CH^3,CH^2 . . . . CH^2,CH^3$$

se placera forcément dans un radical C^2H^2 (CH^2) ou dans un radical C^2H^3 (CH^3). Admettons d'abord que la substitution se fasse dans un groupe C^2H^3. La formule

du composé deviendra $C^{2n}H^{2n+1}$,C^2H^2Cl. La potasse étendue remplacera le chlore par O^2H dans le composé chloré, et ces réactions seront indépendantes du radical hydrocarboné qui, uni au radical C^2H^3, constituait le carbure :

$n = 0$	H,C^2H^2Cl	chlor.	de méthyle	H,C^2H^2,O^2H	alc.	méthylique.
$n = 1$	C^2H^5,C^2H^2Cl	—	d'éthyle	C^2H^5,C^2H^2,O^2H	—	ordin.
$n = 4$	C^8H^9,C^2H^2Cl	—	d'amyle	C^8H^8,C^2H^2,O^2H	—	amylique.
	$C^{12}H^5,C^2H^2Cl$	—	de benzyle	$C^{12}H^5,C^2H^2,O^2H$	—	benzylique.

En dehors de la synthèse, de nombreux faits attestent l'inactivité du radical hydrocarboné qui accompagne le groupe caractéristique : témoin la constance de la limite d'éthérification.

De même que tous les carbures gras dérivent du méthane, tous les acides se rattachent à l'acide formique, tous les alcools à l'alcool méthylique et la nomenclature que nous avons ébauchée au sujet des acides s'applique aux alcools.

Alcools secondaires. — Envisageons le carbure $C^2H^2(C^2H^3)^2$ par exemple ; et supposons que le chlore ait attaqué le groupe C^2H^2 :

$$C^2HCl(C^2H^3)^2 \qquad \text{at. : } CHCl(CH^3)^2.$$

La potasse étendue enlèvera le chlore, et l'un des équivalents d'hydrogène de C^2H^2 sera remplacé par un groupe d'éléments (O^2H) dont l'origine est différente de celle des éléments qui composent le radical C^2H^2 et que, selon notre convention première, nous écrirons séparément

$$C^2H,O^2H(C^2H^3)^2 \qquad \text{at. : } CH,OH(CH^3)^2.$$

Ce corps est le type d'une nouvelle classe d'alcools désignés sous le nom d'alcools secondaires. Sa formule se déduit de celle de l'alcool méthylique en remplaçant deux équivalents d'hydrogène par deux radicaux C^2H^3, de sorte que le symbole le plus général représentant cette catégorie de corps est :

$$RR',C^2H,O^2H ;$$

R et R' désignant des radicaux hydrocarbonés univalents.

Alcools tertiaires. — Le triméthylméthane $C^2H\,(C^2H^3)^3$ soumis à l'action successive du chlore, puis de la potasse, fournit un nouveau type d'alcools,

$$C^2,O^2H(C^2H^3)^3,$$

qui se rattachent à l'alcool méthylique par substitution de trois radicaux hydrocarbonés à trois équivalents d'hydrogène,

$$RR'R''C,O^2H.$$

Ce sont les alcools tertiaires.

Nous arrivons donc à représenter par des symboles dissemblables trois catégories de corps isomères, et cela en écrivant isolément les divers groupements introduits dans la molécule par synthèses successives.

Une telle notation fait prévoir les faits. Ainsi les alcools primaires sont seuls capables d'engendrer par oxydation un acide ayant même nombre d'équivalents de carbone, car une première altération du groupe alcoolique le transformera en aldéhyde RC^2O^2H, une deuxième phase en acide RC^2O^4H.

Un alcool secondaire RR',C^2H,O^2H, après avoir perdu H^2 par oxydation, se résoudra en une acétone RR',C^2O^2 (nous ne pouvons détacher de la molécule une quantité d'hydrogène moindre que H^2, puisque la molécule d'eau est H^2O^2). Et si nous voulons de nouveau fixer O^2 sur l'acétone (O^2 étant la plus petite quantité d'oxygène qui puisse se mouvoir dans les combinaisons), nous obtiendrons RR',C^2O^4. Or un tel corps, s'il existait, ne serait point un acide à cause de l'absence d'hydrogène dans le groupe C^2O^4.

Un alcool tertiaire $RR'R''(C^2,O^2H)$ n'engendrera ni aldéhyde, ni acétone, ni acide. Le premier degré d'oxydation du groupement alcoolique C^2,O^2H est impossible, parce qu'il contient trop peu d'hydrogène pour former de l'eau par oxydation.

L'expérience vérifie toutes ces prévisions de point en point. Elle permet même de prouver directement qu'une acétone mixte ou ordinaire est constituée par l'adjonction de deux radicaux alcooliques à l'oxyde de carbone C^2O^2. Celui-ci, au contact du chlore, donne $C^2O^2Cl^2$, et le chlorure de carbonyle est transformé par les composés organo-métalliques en chlorure d'acide, puis en acétone :

$$C^2O^2Cl^2 + C^2H^3Na = NaCl + C^2O^2Cl,C^2H^3$$

$$C^2O^2Cl,C^2H^3 + C^4H^5Na = NaCl + C^2O^2,C^2H^3,C^4H^5.$$

Fonction base. — On représente la fonction base ou plutôt la fonction ammoniaque composée par le symbole AzH^2,R (R étant un radical alcoolique). En traitant les éthers cyaniques par l'eau, Wurtz obtint des corps jouissant des mêmes propriétés que l'ammoniaque : il leur attribua un symbole analogue. Il est facile de se convaincre, en considérant la formule de la réaction, que ces bases renferment des équivalents d'hydrogène d'origines diverses; les uns proviennent de l'eau, les autres du radical hydrocarboné base de l'éther cyanique. Suivant le principe admis, nous les séparerons encore dans la molécule ammoniaque composée :

Théor. unit. : $C^2AzO^2,C^4H^5 + 2HO = C^2O^4 + AzH^2,C^4H^5.$

Théor. dual. : $C^2AzO,C^4H^5O + 2HO = C^2O^4 + AzH^2,C^4H^5.$

Ajoutons que M. Hoffmann a reproduit par une autre méthode les ammoniaques de Wurtz, et qu'il a trouvé les types AzH,R.R' et AzRR'R'', et que M. A. Gautier a découvert les carbylamines en comparant l'acide cyanhydrique à l'ammoniaque.

Pour rapprocher la théorie des radicaux de celle des substitutions, isolons par la pensée les groupes univalents C^2H^2,O^2H (alcool méthylique — H) ; C^2O^4H (acide

formique — H), C^2H^5, etc., auxquels nous nous sommes toujours gardés jusqu'ici d'attribuer une existence réelle, et considérons l'alcool ordinaire C^2H^5,C^2H^2,O^2H, l'acide acétique C^2H^5,C^2O^4,H, la méthylamine C^2H^5,AzH^2 ; tous ces corps peuvent être envisagés comme dérivant du méthane par la substitution des radicaux univalents $C^2H^2O^2H$, C^2O^4H et AzH^2 à un équivalent d'hydrogène. De même l'acide propionique, par exemple,

$$C^2H^2 \left| \begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^2O^4H \end{array} \right.$$

n'est que le méthane C^2HHHH, dans lequel deux équivalents d'hydrogène sont remplacés par C^2H^5 et par C^2O^4H.

Une telle conception généralise la théorie des substitutions, traduit ce fait, démontré une fois de plus par les nombreuses synthèses obtenues à l'aide du chlorure d'aluminium, que dans la molécule composée, les parties constituantes conservent l'empreinte de leur origine. Elle fait concevoir l'existence des singuliers corps découverts par M. Schutzenberger (acétate d'iode, etc.), celle des composés organo-métalliques, etc.

Le tableau suivant est un résumé de ce qui précède. Rappelons les principes fondamentaux : 1° H et Cl se substituant l'un à l'autre dans les combinaisons sont considérés par les atomistes comme réellement équivalents.

2° Prenant un corps stable H^2O^2, AzH^3, C^2H^4, $C^{2n}H^{2n+2}$, etc., on suppose que dans chacun de ces corps H fait équilibre au reste de la molécule, et que partout H équivaut à HO^2, à AzH^2, à C^2H^5.... et réciproquement.

TABLEAU DES ISOMÉRIES DANS LA SÉRIE GRASSE.

Point de départ : gaz des marais C^2H^4 ou $C^2 \left| \begin{array}{l} H \\ H \\ H \\ H \end{array} \right.$

H donne par substitutions directes :

$$C^2 \left| \begin{array}{l} Cl \\ H \\ H \\ H \end{array} \right. \qquad C^2 \left| \begin{array}{l} Cl \\ Cl \\ H \\ H \end{array} \right. \qquad C^2 \left| \begin{array}{l} Cl \\ Cl \\ Cl \\ H \end{array} \right. \qquad C^2 \left| \begin{array}{l} Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{array} \right.$$

et par substitutions indirectes :

$$C^2 \left| \begin{array}{l} C^2H^5 \\ H \\ H \\ H \end{array} \right. \qquad C^2 \left| \begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ H \\ H \end{array} \right. \qquad C^2 \left| \begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ H \end{array} \right. \qquad C^2 \left| \begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{array} \right.$$

ou plus généralement :

$$C^2\left|\begin{array}{l} C^{2n}H^{2n+1} \\ H \\ H \\ H \end{array}\right. \qquad C^2\left|\begin{array}{l} C^{2n}H^{2n+1} \\ C^{2m}H^{2m+1} \\ H \\ H \end{array}\right. \qquad C^2\left|\begin{array}{l} C^{2n}H^{2n+1} \\ C^{2m}H^{2m+1} \\ C^{2p}H^{2p+1} \\ H \end{array}\right.$$

ou encore :

$$C^2\left|\begin{array}{l} AzH^2 \\ H \\ H \\ H \end{array}\right. \qquad C^2\left|\begin{array}{l} AzH^2 \\ AzH^2 \\ H \\ H \end{array}\right. \qquad \text{etc.}$$

de même :

$$C^2\left|\begin{array}{l} O^2H \\ H \\ H \\ H \end{array}\right. \qquad C^2\left|\begin{array}{l} O^2H\ (^1) \\ O^2H \\ H \\ H \end{array}\right. \qquad \text{etc.}$$

Chacun des composés ainsi formés étant stable, donne lieu à de nouveaux radicaux. Indiquons seulement la formation de certains carbures isomériques par des radicaux issus des carbures ci-dessus mentionnés (tableau I) :

Carbures propyliques :

$$C^2\left|\begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ H \\ H \end{array}\right. \qquad C^2\left|\begin{array}{l} C^4H^5 \\ H \\ H \\ H \end{array}\right.$$

Carbures butyliques :

$$C^2\left|\begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ H \end{array}\right. \qquad C^2\left|\begin{array}{l} C^4H^5 \\ C^2H^5 \\ H \\ H \end{array}\right. \qquad C^2\left|\begin{array}{l} C^6H^7 \\ H \\ H \\ H \end{array}\right.$$

ISOMÉRIE DE POSITION

Les cas d'isomérie que nous venons d'examiner s'expliquent par la différence des groupements qui constituent la molécule chimique.

[1]. Ce composé est instable et donne aussitôt $C^2H^2O^2 + H^2O^2$.

L'isomérie du phosphore rouge et du phosphore ordinaire, celle du cyanogène et du paracyanogène, etc. résultent, comme l'ont montré MM. Troost et Hautefeuille, d'une sorte de condensation qui obéit à des lois comparables à celles de la dissociation et de l'ébullition.

Rien de tel dans l'isomérie de position : mêmes groupements constituants, densités de vapeur identiques; grande similitude dans les propriétés chimiques, physiques, dans le mode de formation, tels sont les caractères principaux de ces composés, qui se rattachent tous à la benzine [1].

Il ne suffit plus, pour expliquer l'isomérie des produits de substitution fournis par la benzine, de séparer les diverses molécules intégrantes, car on connaît trois dérivés bisubstitués de la benzine, et la formule

$$C^4H^2,C^4H^2,C^4H^2$$

n'en fait prévoir que deux,

$$C^4Cl^2,C^4H^2,C^4H^2$$

ou

$$C^4HCl,C^4H^2Cl,C^4H^2,$$

suivant que le chlore se place dans une ou dans deux molécules d'acétylène.

Pour expliquer l'existence des trois isomères, il faut donc admettre que les groupes acétyléniques ne jouent pas un rôle identique ou faire une hypothèse ; les faits chimiques connus jusqu'à présent font écarter la première supposition.

En effet, dans le cas où ces molécules ne joueraient pas un rôle identique, il y aurait plusieurs dérivés monosubstitués de la benzine; or, on n'en connaît qu'un seul : la transformation des trois acides chlorobenzoïques en benzine chlorée donne le même produit que le chlore en réagissant sur le carbure.

Hypothèse de Kékulé. — Les trois benzines bichlorées, faites de groupements identiques, sont des *isomères de position*. Elles se distinguent vraisemblablement par des différences dans leur énergie interne; mais une formule chimique n'a point pour but d'exprimer un tel caractère : elle attribue des symboles différents à des composés dissemblables. M. Kékulé admet que l'existence de tels isomères est due aux positions relatives qu'occupent dans la molécule les divers équivalents ou les divers groupements substitués à l'hydrogène. L'éminent chimiste, se basant sur la tétratomicité du carbone, a comparé la symétrie de la molécule benzinique à celle d'un hexagone régulier, aux sommets duquel seraient attachés les groupes C^2H ou plus simplement équivalents d'hydrogène :

1. Cependant, dans la série grasse, $C^2H^3,C^2HI,C^2H^2,C^2H^2,C^2H^3$ et $C^2H^3,C^2H^2,CHI,C^2H^2,C^2H^3$ sont des isomères de position.

Les sommets de l'hexagone étant identiques, M. Kékulé prend l'un quelconque d'entre eux pour point de départ, le désigne par le nombre 1, puis continue à numéroter les cinq autres sommets. Une telle formule permet à la fois de prévoir les 3 dérivés bichlorés et de les distinguer par des symboles divers.

Par exemple, les substitutions 1-2, 1-3, 1-4, sont deux à deux différentes, tandis que les positions symétriques 1-6, 1-5 se confondent avec les deux premières. Un changement d'origine ou la symétrie de la figure indique immédiatement l'identité des positions 1-6 et 1-2 :

Ce mode de notation est applicable à tous les produits de substitution de la benzine, et l'expérience a fait connaître la presque totalité des corps exprimés par la *formule hexagonale*.

Discussion de l'hypothèse de Kékulé. — La formule de M. Kékulé signifie que les groupes acétyléniques se sont disloqués en se combinant et que l'isomérie des dérivés benzéniques dépend uniquement des positions relatives des groupes substitués à l'hydrogène de la benzine. Le premier point résulte des considérations suivantes : supposons que l'individualité des groupes acétyléniques se conserve dans la molécule composée; l'existence d'un seul dérivé monosubstitué oblige à admettre que les trois molécules d'acétylène jouent un rôle identique; ce que nous exprimons par les schémas :

$C^{12}H^6$ = Benzine — Triacétylène

Si, pour expliquer la possibilité de trois dérivés bisubstitués, nous introdui-

sons l'hypothèse de la position et celle de l'individualité des molécules d'acétylène, nous arriverons en effet à un symbole applicable à 4 produits bisubstitués, car les positions 1-2 et 1-6, par exemple, ne sont plus identiques,

1-2 correspondant à un même groupe et 1-6 à deux groupes acétyléniques.

D'après les récentes recherches de MM. Berthelot et Werner, trois des six équivalents d'hydrogène qui constituent le phénol $C^{12}H^5,O^2H$ paraissent avoir la même somme d'énergie. La substitution de l'un d'eux par le brome dégage sensiblement $10^{cal},5$ [1]. S'il en était de même pour les autres équivalents d'hydrogène du phénol, l'isomérie de position ne pourrait s'expliquer par des différences dans l'énergie interne des isomères, et l'hypothèse de M. Kékulé donnerait une image assez exacte de la constitution de ces nombreux composés.

Nous reviendrons sur ces idées dans la suite de ce mémoire.

Conséquence. — Nous avons vu que dans la série grasse, à chaque chlorure alcoolique se rattache une série de carbures par substitution d'un radical hydrocarboné au chlore; pareillement à chacun des chlorures ou bromures benziniques s'enchaîne une série de carbures; dans les deux cas les réactions sont analogues, seulement les formules

$$C^{12}H^4Cl^2 + C^4H^5I + 2Na = NaI + NaCl + C^{12}H^4Cl,C^4H^5$$
$$C^{12}H^4Cl,C^4H^5 + C^4H^5I + 2Na = NaI + NaCl + C^{12}H^4(C^4H^5)^2$$

s'appliquent à trois benzines chlorées que l'on distingue par les préfixes : *para*, *ortho*, *méta*, à trois éthylbenzines chlorées et enfin à trois diéthylbenzines distinctes qui proviennent de l'action du sodium sur l'iodure d'éthyle et les benzines chlorées. La notation de M. Kékulé affecte à chacun de ces corps les symboles représentés dans le tableau suivant :

1. *Bulletin de la Société chim.*, 1885, I, p. 148.

TABLEAU DES ISOMÉRIES DANS LA SÉRIE AROMATIQUE.

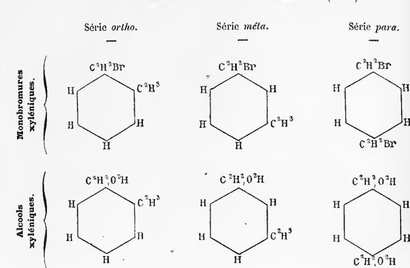
	Série *ortho.*	Série *méta.*	Série *para.*
Chlorures.	CL H — CL C^{12} H — H H	CL H — H C^{12} H — CL H	CL H — H C^{12} H — H CL
Chloro-éthylbenzines.	CL H — C^4H^5 C^{12} H — H H	CL H — H C^{12} H — C^4H^5 H	CL H — H C^{12} H — H C^4H^5
Diéthylbenzines.	C^4H^5 H — C^4H^5 C^{12} H — H H	C^4H^5 H — H C^{12} H — C^4H^5 H	C^4H^5 H — H C^{12} H — H C^4H^5
Diméthylbenzines ou xylènes.	C^2H^3 H — C^2H^3 C^{12} H — H H	C^2H^3 H — H C^{12} H — C^2H^3 H	C^2H^3 H — H C^{12} H — H C^2H^3

D'où nous allons tirer[1] :

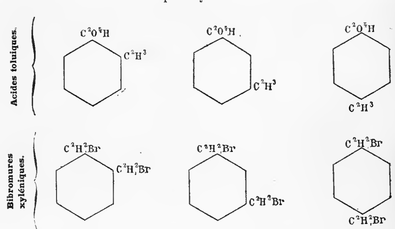
Dichlorures xyléniques.	C^2H^2,CL H — C^2H^2,CL C^{12} H — H H	C^2H^2,CL H — H C^{12} H — C^2H^2,CL H	C^2H^2,CL H — H C^{12} H — H $C^2H^2.CL$

1. Les acides et les composés de la série *para* étaient déjà connus.

TABLEAU DES ISOMÉRIES DANS LA SÉRIE AROMATIQUE (*suite*).



Ces derniers donnent par oxydation :



qui, par saponification, se transforment en glycols :

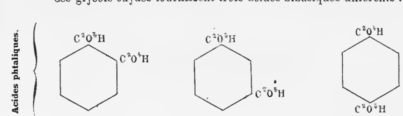
Glycols xyléniques.

$C^2H^2O^2H$ — $C^2H^2O^2H$ (ortho) ; $C^2H^2O^2H$ — $C^2H^2O^2H$ (méta) ; $C^2H^2O^2H$ — $C^2H^2O^2H$ (para)

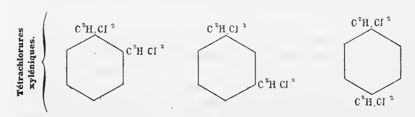
TABLEAU DES ISOMÉRIES DANS LA SÉRIE AROMATIQUE (*suite*).

Série *ortho*.	Série *méta*.	Série *para*.
—	—	—

Ces glycols oxydés fournissent trois acides bibasiques différents :



Enfin, M. Gautier et moi avons préparé les tétrachlorures :



Pour achever de faire comprendre la notation symbolique résumée dans le tableau précédent, il nous reste à indiquer comment l'on reconnaît qu'un corps appartient à la série *para*, à la série *méta* ou à la série *ortho*.

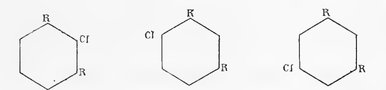
Si réellement nous possédions un corps de la série *para*, provenant de la substitution d'un radical R à l'hydrogène de la benzine, en le soumettant à l'action du chlore, nous n'obtiendrions qu'un seul produit de substitution ; car

R, H, Cl, C^{12}, H, H, R est identique à R, H, H, C^{12}, H, Cl, R

L'acide nitrique donnerait de même un seul dérivé mononitré, et, au contraire, ces agents fourniront avec les corps de la série *ortho* deux dérivés chlorés ou nitrés, et trois avec les corps de la série *méta*.

Produits dérivés de la série *ortho :*

Produits dérivés de la série *méta :*



donc un corps appartient à la série *para* ci-dessus symbolisée, et ne fournit qu'un seul dérivé monosubstitué; par conséquent, rien de plus aisé à caractériser qu'un corps appartenant à la série *para.* Il n'en est plus de même quand le composé se rattache à l'une des autres séries; car s'il est relativement facile de constater la présence de plusieurs isomères, rien n'est plus délicat que de les séparer. En vue de reconnaître lequel des deux xylènes liquides (ou lequel des acides toluiques fusibles l'un à 105° l'autre à 109°) appartient à la série *méta,* on peut recourir à une méthode indirecte. Le mésitylène, d'après son mode de formation, est une triméthylbenzine symétrique, ayant par conséquent pour symbole

Comme contrôle de cette formule, on remarque que ce carbure n'engendre par substitution qu'un dérivé monochloré.

Oxydons avec précaution le mésitylène, nous formons un acide monobasique et un seul (nouvelle preuve de symétrie de constitution de ce corps); cet acide monobasique chauffé avec de la chaux perd C^2O^4, comme l'acide benzoïque et se transforme en un xylène qui ne peut être que le métaxylène, d'après la constitution même de l'acide mésitylénique.

$$[C^2O^4H, H, C^{12}, H, C^2H^3, C^2H^3, H] + 2\,CaO = 2\,CaO,CO^2 + [H, H, H, C^{12}, C^2H^3, C^2H^3, H]$$

Ce métaxylène modérément oxydé donne l'acide métatoluique

$$[H, H, H, C^2H^3, C^2O^4H, H]$$

fusible à 107°-108°. Par exclusion, on attribue au deuxième xylène solide à — 28°, la formule représentative de la série orthobenzénique.

Pour savoir si un composé aromatique appartient à l'une ou à l'autre série, il est parfois avantageux de faire usage d'une méthode élégante indiquée par M. Werner[1] et qui est assez générale. Cette méthode repose sur la grande stabilité du phénol tribromé $C^{12}H^{5}(O^{2}H)_{(1)}Br_{(2)}Br_{(4)}Br_{(6)}$ ou des types analogues. Par exemple, cherchons à reconnaître à quelle série appartient un acide oxybenzoïque donné. Dans l'acide métaoxybenzoïque seulement les positions (2) (4) (6) sont libres ; donc sa solution, au contact d'une solution de brome titrée, donnera un acide tribromé. Dans les mêmes conditions, les deux autres isomères dégageront C^2O^4 et fourniront du tribromophénol (1) (2) (4) (6). Reste à distinguer l'acide orthoxybenzoïque de l'acide para-oxybenzoïque. On y arrive en se basant sur cette remarque que le composé *ortho* est plus facilement transformé en dérivé bromé que l'acide *para*, quand on diminue la dose de brome.

Voulons-nous de même distinguer de ses deux isomères l'acide dioxybenzoïque (1) (3) (5). Traitons-en une molécule en solution aqueuse par un poids de brome correspondant à 6 Br, ce composé sera intégralement converti en acide dioxybenzoïque tribromé puisque les positions (2) (4) (6) sont libres.

$$[O^2H\ (1), H\ (6), H\ (2), C^{12}, C^2O^4H\ (5), O^2H\ (3), H\ (4)] + 6\,Br = 3\,HBr + [O^2H, (6)\,Br, Br\,(2), C^2O^4H, O^2H, Br\,(4)]$$

Les deux autres acides dioxybenzoïques, dans les mêmes conditions se transformeront en tribromorésorcine avec perte de C^2O^4.

1. *Bull. de la Soc. chim.*, t. XLVI, p. 279.

Remarque. — La formule générale $C^{2n}H^{2n-6}$ représente des composés qui parfois n'ont aucune similitude. Le premier terme de la série, par exemple, la benzine n'offre aucune analogie avec les derniers termes, $C^{12}(C^2H^5)^6$ ou $C^{12}(C^4H^5)^6$, etc., qui engendrent des produits substitués comparables à ceux de la série grasse, des acides parmi lesquels l'acide mellique $C^{12}(C^2O^4)^6$, tandis que rien de pareil n'existe pour la benzine : la formule générale $C^{2n}H^{2n-6}$ n'est pas au même titre que la formule $C^{2n}H^{2n+2}$ l'expression d'une famille de carbures[1].

Les composés mixtes tels que les éthylbenzines, les méthylbenzines se forment avec la plus grande facilité quand on fait réagir le chlorure d'éthyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. Cette méthode a permis à ses auteurs, MM. Friedel et Crafts, d'isoler toutes les méthylbenzines.

Nous avons dit qu'il y avait trois méthylbenzines monochlorées $C^{12}H^4Cl(C^2H^3)$; on connaît un quatrième isomère : le chlorure de benzyle $C^{12}H^5(C^2H^2Cl)$ dont M. Cannizzaro a extrait le premier alcool aromatique, l'alcool benzylique.

Les premiers composés dans lesquels le chlore remplace l'hydrogène de la benzine sont des chlorures phénoliques indécomposables par l'eau et même par la potasse. Le dernier, au contraire, étant formé par substitution du chlore dans le groupement gras C^2H^3 se comportera comme un chlorure alcoolique. Cette théorie sera développée dans le chapitre suivant, où nous exposerons les modes de formation des dérivés xyléniques qui nous ont servi de point de départ dans l'étude de l'isomérie de position.

1. Il faut cependant remarquer que l'hexaméthylbenzine se rapproche de la benzine par plus d'un côté : le brome par exemple, l'attaque à froid et la transforme en produits bromés extrêmement difficiles à décomposer par l'eau bouillante (A. Colson, expér. inédites).

CHAPITRE II

PRÉPARATION DES PRODUITS

Nous allons indiquer la préparation de composés récemment obtenus, et celle des corps qui font l'objet principal de ce mémoire.

Carbures. — Les trois xylènes ou diméthylbenzines $C^{12}H^4(C^2H^3)^2$- se trouvent aujourd'hui dans le commerce. Il est bon de les purifier par distillation ou cristallisation lorsque l'on a besoin de produits purs.

Tous trois sont représentés par la formule $C^{12}H^4(C^2H^3)^2$- at. : $C^6H^4(CH^3)^2$-, c'est-à-dire qu'ils ne renferment que quatre équivalents d'hydrogène phényliques. Nous verrons en effet que, par une marche méthodique, on obtient des sels $C^{12}H^4(C^2O^4K)^2$- at. : $C^6H^4(CO^2H)^2$- dont les dérivés chlorés sont indécomposables par l'eau.

Éthers. — Deux méthodes permettent de remplacer par un haloïde l'hydrogène des radicaux gras contenus dans les xylènes et de former des composés identiques aux éthers d'hydracides. La première consiste à faire tomber goutte à goutte dans le carbure, chauffé au bain d'huile vers 150-180°, une quantité de brome calculée à l'avance ; les formules :

$$C^{12}H^4(C^2H^3)^2 + Br^2 = C^{12}H^4(C^2H^3)C^2H^2Br + HBr,$$
$$C^{12}H^4(C^2H^3)^2 + 4Br = C^{12}H^4(C^2H^2Br)^2 + 2HBr,$$

indiquent les quantités respectives des matières qui entrent en réaction pour former soit un bromure alcoolique, soit un bromure glycolique.

Le second procédé s'applique surtout aux dérivés chlorés et donne d'excellents rendements avec l'orthoxylène et le paraxylène. En voici l'historique, la description et quelques applications :

NOUVEAU MODE DE CHLORURATION DES CARBURES

M. Colson, ayant remarqué que le perchlorure de phosphore transforme la monoéthyline paraxylénique en aldéhyde téréphtalique, admit que le perchlo-

rure agissait par son chlore dissocié, de sorte qu'au-dessous de 175° ce réactif devait se comporter à l'égard des carbures d'hydrogène comme un chlorurant énergique et permettre d'introduire dans la molécule hydrocarbonnée une quantité de chlore déterminée. Pour vérifier l'exactitude de cette prévision, il entreprit avec la collaboration de M. Henri Gautier une série de recherches dont voici l'exposé sommaire et les résultats :

Méthode. — On chauffe en tube scellé 30 à 35 grammes de perchlorure de phosphore sec avec un poids de carbure (méthylbenzine) calculé de façon à introduire la quantité de chlore voulue dans la molécule, sachant que $PhCl^5$ se dédouble en $PhCl^3 + Cl^2$. La durée du chauffage varie de 4 à 6 heures, la température de 170° à 200°. Lorsque les tubes sont refroidis, on les ouvre à la lampe ; le gaz chlorhydrique s'échappe en abondance, et le composé cherché reste dans le tube, généralement dissous dans le protochlorure résultant de la décomposition du perchlorure de phosphore. Ce solvant est évaporé au bain-marie, et le résidu traité selon sa nature.

Toluène. — *Proportions calculées pour une bisubstitution de deux équivalents de chlore, conformément à l'équation :*

$$C^{14}H^8 + 2PhCl^5 = C^{14}H^6Cl^2 + 2PhCl^3 + 2HCl :$$

Toluène 7 centimètres cubes ; *perchlorure de phosphore* 30 grammes.

Les tubes sont maintenus pendant deux heures à une température de 190°-195°.

Dès que l'évaporation du trichlorure est achevée, il reste dans le ballon distillatoire un liquide qui passe entre 195° et 205°, dont la composition chimique répond à la formule $C^{14}H^6Cl^2$ et la constitution à celle du chlorure de benzylène $C^{12}H^5(C^2HCl^2)$ [at. : $C^6H^5(CHCl^2)$] ; car, chauffé en tube scellé à 150°, il se transforme en essence d'amandes amères que nous avons pu combiner au bisulfite de soude et transformer en acide benzoïque fusible à 121°.

Xylènes. — *Proportions calculées pour une substitution de deux équivalents de chlore conformément à l'équation*

$$C^{16}H^{10} + 2PhCl^5 = C^{16}H^8Cl^2 + 2PhCl^3 + 2HCl$$

$$\text{atome : } \underbrace{C^8H^{10}}_{\text{Xylènes, 10 cent. cub.}} + \underbrace{2PhCl^5}_{\text{Perchlorure, 35 gr.}} = C^8H^8Cl^2 + 2PhCl^3 + 2HCl,$$

On maintient le mélange pendant 2 heures à 199°-195°.

Paraxylène. — On reprend pas l'alcool bouillant la masse solide restée en solution dans le trichlorure de phosphore, et l'on obtient par refroidissement le chlorure tollylénique de M. Grimaux $C^{12}H^4(C^2H^2Cl)^2$, at. : $C^6H^4(CH^2Cl)^2$ fusible à 100° et transformable par saponification en glycol tollylénique fusible à 113°.

Orthoxylène. — Le protochlorure de phosphore abandonne un produit huileux que l'on soumet à la distillation sous pression réduite; on recueille les portions qui passent à 140° sous une pression de 2 millimètres de mercure. Celles-ci sont constituées presque exclusivement par l'orthochlorure xylénique $C^{12}H^4(C^2H^2Cl)^2$, at.: $C^6H^4(CH^2Cl)^2$, décrit par M. Colson[1].

Cette masse fluide se prend par refroidissement en cristaux qui, essorés, comprimés, recristallisés dans l'éther de pétrole fondent à 54°,8, et se transforment par saponification en glycol orthoxylénique fusible à 62°.

Métaxylène et Mésitylène. — Ces carbures sont encore facilement attaqués par le perchlorure de phosphore, mais la substitution ne porte pas uniquement sur les groupes méthyliques. Nous avons constaté la formation de dichlorhydrine métaxylénique $C^{12}H^4(C^2H^2Cl)^2$, at. : $C^6H^4(CH^2Cl)^2$. L'huile déposée par suite de l'évaporation du protochlorure de phosphore est soumise à l'action de l'eau bouillante et alcaline. Après plusieurs heures d'ébullition, l'eau renferme du glycol métaxylénique. On concentre cette solution, on la traite par l'acide chlorhydrique et l'on obtient la dichlorhydrine fusible à 34°, conformément aux travaux antérieurs de M. Colson.

Obtention de produits perchlorés.

TÉTRACHLORURES XYLÉNIQUES

$C^{12}H^4(C^2HCl^2)^2$, at. : $C^6H^4(CHCl^2)^2$.

Xylènes. — Proportions calculées pour une substitution de quatre équivalents de chlore suivant l'équation :

$$C^{16}H^{10} + 4PhCl^5 = C^{16}H^6Cl^4 + 4PhCl^3 + 4HCl,$$
$$\text{At. : } C^8H^{10} + 4PhCl^5 = C^8H^6Cl^4 + 4PhCl^3 + 4HCl.$$

Il suffit de deux heures et demie de chauffe à 195° pour que la réaction s'effectue.

Paraxylène. — Le protochlorure évaporé dépose des cristaux imprégnés d'un liquide visqueux qu'on enlève par filtration à la trompe. Des compressions et des cristallisations dans l'éther permettent d'avoir des cristaux transparents, incolores, répondant à la formule $C^{16}H^6Cl^4$, at. : $C^8H^6Cl^4$.

Ces cristaux dont les formes sont très nettes, fondent à 93°. Ils se dissolvent dans leur poids d'éther bouillant, dans une partie et demie d'éther à la température ordinaire, dans 14 parties d'éther de pétrole; avec ce dissolvant,

1. *Bulletin de la Société chim.* 1884, t. II, p. 129.

la solubilité n'augmente pas beaucoup avec la température; de plus, les cristaux déposés par évaporation sont opaques, tandis qu'ils sont transparents lorsqu'ils proviennent d'une dissolution dans l'éther. Le chloroforme, la benzine, etc., dissolvent ce tétrachlorure mais en proportion moindre que l'éther. Enfin l'alcool, même bouillant, n'altère point le produit comme il le fait pour les éthers chlorhydriques des glycols xyléniques.

La théorie prévoit l'existence de deux xylènes tétrachlorés renfermant le chlore dans les groupes méthyles ; l'un symétrique

$$C^{12}H^4(C^2HCl^2)^2,$$
$$\text{at. : } C^6H^4(CHCl^2)^2$$

qui, par l'action de l'eau, donne l'aldéhyde téréphtalique, l'autre dissymétrique

$$C^{12}H^4(C^2H^2Cl, C^2Cl^3),$$
$$\text{at. : } C^6H^4(CH^2Cl, CCl^3)$$

qui, dans les mêmes circonstances, fournit l'acide para-oxyméthylbenzoïque de M. Kékulé.

Si l'on introduit dans un ballon une certaine quantité de chlorure cristallisé avec environ cent fois son poids d'eau, et que l'on fasse bouillir le tout au réfrigérant ascendant pendant quatre heures, le chlorure disparaît complètement, et l'eau devenue acide dépose par refroidissement un corps cristallisé, fusible à 114°, exempt de chlore et colorant en rouge le cyanure de potassium en solution alcoolique.

Ces propriétés caractérisent l'aldéhyde téréphtatique, et, par suite, on doit attribuer au chlorure étudié la formule symétrique :

$$C^{12}H^4(C^2HCl^2)^2,$$
$$\text{at. : } C^6H^4(CHCl^2)^2.$$

C'est dans la préparation de ce produit que se fait le plus sentir la nécessité d'employer du perchlorure de phosphore bien préparé. Après avoir isolé une première fois le tétrachlorure paraxylénique, son mode de production nous à tout à coup échappé malgré des opérations faites en apparence dans des conditions identiques; nous nous sommes alors aperçu qu'une altération légère de notre perchlorure donnait lieu à des mélanges à proportions variables de dérivés trichlorés et tétrachlorés dont il est impossible de retirer le tétrachlorure.

Orthoxylène. — En opérant avec l'orthoxylène comme nous venons de l'indiquer pour son isomère, on obtient après distillation du protochlorure, un liquide qui se prend par refroidissement en une masse de gros cristaux. On les sépare par filtration du liquide qui les mouille; puis on les dissout dans l'éther, et on agite cette dissolution avec de l'eau pour détruire les traces de protochlorure et de perchlorure qui souillent la matière.

On décante, on sèche la solution éthérée sur du carbonate de potassium et on abandonne à l'évaporation. On comprime de nouveau la matière, et on la redissout dans l'éther pour la purifier totalalement.

Ce chlorure est isomérique avec le précédent. Il fond à 86°. Il se dissout dans son poids d'éther vers 1°, dans la moitié vers 35°; il se dissout encore dans la benzine, le chloroforme et l'alcool. Sa solubilité dans l'éther de pétrole est double de celle du dérivé paraxylénique ; elle semble invariable avec la température.

Dans la préparation de ces deux tétrachlorures, on a facilement un rendement supérieur au poids du xylène employé.

Soumis à l'action de l'eau bouillante, ce tétrachlorure abandonne tout son chlore. La saturation de l'acide chlorhydrique formé exige un peu moins de quatre molécules de soude pour une du produit. Celui-ci répond donc à la formule :

$$C^{12}H^4(C^2HCl^2)^2,$$

$$\text{at. : } C^6H^4(CHCl^2)^2.$$

Métaxylène. — Le tétrachlorure correspondant est un liquide huileux de densité 1,53, bouillant vers 273° sous la pression atmosphérique. Le corps que nous décrivons n'était pas exempt de produits de substitution dans le noyau benzénique.

PENTACHLORURE ORTHOXYLÉNIQUE

En calculant les proportions respectives de carbure et de perchlorure de façon à substituer 6 atomes de chlore à l'hydrogène, on ne parvient à déplacer vers 200° que cinq atomes d'hydrogène dans l'ortoxylène. Le composé obtenu est en cristaux fusibles à 53°,6, solubles dans l'éther, l'alcool, le pétrole, le chloroforme, et dont la constitution est conforme au symbole :

$$C^{12}H^4 \left| \begin{array}{l} C^2Cl^3 \\ C^2HCL^2 \end{array} \right. \qquad \text{at.: } C^6H^4 \left| \begin{array}{l} CCl^3 \\ C^2HCl^2. \end{array} \right.$$

Il renferme la quantité de chlore exigée par la théorie (63,70 %), Au contact d'une solution de potasse étendue, il abandonne la totalité de son chlore pour se transformer en un composé à fonction mixte aldéhyde acide que nous étudierons plus loin.

HEXACHLORURE PARAXYLÉNIQUE

Nous avons essayé d'arriver, en partant du paraxylène, à la substitution complète du chlore à l'hydrogène des groupes méthyles. Il suffit d'augmenter un peu la proportion de perchlorure de phosphore, d'en mettre six molécules et

demie pour une molécule de carbure et de maintenir pendant dix heures le mélange à la température de 200°.

Le trichlorure de phosphore retient en solution un mélange de penta et d'hexachlorure xyléniques. Ce dépôt repris par l'éther abandonne au fond du vase des cristaux transparents, mâclés, ayant la forme de fer de lance, fusibles à 110°. Sa constitution est représentée par la formule

$$C^{12}H^4(C^2Cl^3)^2 \qquad \text{at. : } C^6H^4(CCl^3)^2.$$

Analyse.	Matière. . .	0,218		
	Cl trouvé. .	68,04 %.	Théorie. .	68,05.

Un gramme de matière chauffé pendant 60 heures au contact d'une solution titrée de soude abandonne tout son chlore :

Soude neutralisée 0gr,782 au lieu de 0gr,792; de plus, l'acide chlorhydrique précipite de la liquéur alcaline 0gr,490 d'un acide blanc infusible, dont l'éther méthylique entre en fusion à 138° : ces caractères sont ceux de l'acide téréphtalique (paraphtalique).

En résumé :

Le perchlorure de phosphore agit sur les méthylbenzines à la façon du chlore. Il a sur ce dernier l'avantage de permettre d'introduire dans une molécule de carbure une quantité de chlore déterminée à l'avance. Avec le paraxylène et l'orthoxylène, la substitution porte totalement sur les groupes méthyliques, ainsi que l'action du perchlorure sur l'éthyline tollylénique le faisait prévoir. Au contraire, les dérivés (1-3) et (1-3-5) donnent à la fois des substitutions latérales et des substitutions dans le noyau benzinique.

A chaque produit chloré correspond un produit oxygéné qui se forme par saponification :

$$C^{12}H^4(C^2H^2Cl)^2 + 2H^2O^2 = C^{12}H^4(C^2H^2,O^2H)^2 + 2HCl;$$
$$C^{12}H^4(C^2HCl^2)^2 + 2H^2O^2 = C^{12}H^4(C^2HO^2)^2 + 4HCl;$$
$$C^{12}H^4 \left| \begin{matrix} C^2HCl^2 \\ C^2Cl^3 \end{matrix} \right. + 3H^2O = C^{12}H^4 \left| \begin{matrix} C^2HO^2 \\ C^2O^4H \end{matrix} \right. + 5HCl;$$
$$C^{12}H^4(C^2Cl^3)^2 + 4H^2O = C^{12}H^4(C^2O^4H)^2 + 6HCl.$$

Ces réactions ont été réalisées; elles représentent de nouvelles synthèses de glycols aldéhydes et acides phtaliques et de corps intermédiaires à fonctions mixtes.

Glycols. — La saponification du bichlorure tollylénique a fourni à M. Grimaux le glycol correspondant. La saponification des bromures ortho et paraxyléniques a donné à M. Colson les isomères du glycol tollylénique : elle

se produit en faisant bouillir dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant le chlorure ou bromure xylénique additionné de 50 fois son poids d'eau légèrement alcaline. Après huit à douze heures la transformation est complète.

Quand on opère sur un éther diatomique, on évapore à sec au bain-marie, et on reprend le résidu par l'éther qui dissout le glycol. Si on a mis en traitement un monochlorure ou un monobromure, il faut, pour séparer de l'eau l'alcool monoatomique, saturer de chlorure de potassium la solution aqueuse conformément aux prescriptions indiquées par M. Colson [1]

Dialdéhydes xyléniques. — On peut les obtenir par oxydation. C'est ainsi que M. Grimaux a isolé l'aldéhyde téréphtalique.

La saponification par 100 fois leur poids d'eau des tétrachlorures xyléniques $C^{12}H^4(C^2HCl^2)^2$, at.: $C^6H^4(CHCl^2)^2$, fournit également les dialdéhydes correspondant aux chlorures.

Nous venons de voir que par ce moyen le tétrachlorure paraxylénique a été changé en aldéhyde téréphtalique.

Aldéhyde orthophtalique. — La saponification par l'eau du tétrachlorure orthoxylénique nous a donné tantôt un corps solide, tantôt un corps huileux, selon le mode opératoire. Le corps huileux mentionné par M. Leser et étudié par M. Hjelt [2] prend naissance quand on évapore le produit brut de la saponification par l'eau du tétrachlorure, même sous pression réduite. Au contraire, si l'on neutralise préalablement et exactement l'acide chlorhydrique formé par la saponification, on obtient un corps solide que l'on isole des chlorures alcalins qu'il imprègne à l'aide de l'éther.

Après recristallisation dans l'eau, ce solide possède une couleur jaune clair; il fond à 52°. Sa composition est voisine de celle de l'aldéhyde phtalique.

Aldéhyde métaphtalique. — (*Métaxylénique*). — Le tétrachlorure métaxylénique, bouillant à 273°, fournit par saponification une huile soluble dans l'eau qui possède le caractère suivant propre aux dialdéhydes :

Propriété caractéristique des dialdéhydes phtaliques. — Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution aqueuse d'aldéhyde téréphtalique, celle-ci donne un précipité blanc caillebotté qui, parfois, ne se forme qu'à la longue.

Dans les mêmes conditions, l'aldéhyde métaphtalique fournit un précipité semblable au précédent, mais si la liqueur est très étendue, 1/500, le précipité n'apparaît souvent qu'au bout de plusieurs heures.

L'aldéhyde orthophtalique (huileuse ou solide) donne un précipité coloré. Si la solution est très étendue, on constate une coloration verte, puis un précipité brun foncé, à la longue

1. *Bulletin de la Société chim.* 1884, t. II, p. 129, 193, 609 et thèse p. doctorat ès sciences.
2. *Deutsche chemische Gesellsch.*, t. XVIII, p. 2879.

Acide orthophénylène glyoxylique $C^{12}H^4 \left| \begin{array}{l} C^2O^2H \\ C^2O^4H \end{array} \right.$, at. : $C^6H^4 \left| \begin{array}{l} COH \\ CO^2H \end{array} \right.$. — On chauffe le pentachlorure $C^{12}H^4 \left| \begin{array}{l} C^2HCl^2 \\ C^2Cl^3 \end{array} \right.$, at.: $C^6H^4 \left| \begin{array}{l} CHCl^2 \\ CCl^3 \end{array} \right.$ pendant douze heures avec de l'eau au réfrigérant ascendant; de temps à autre on neutralise l'acide formé. Lorsque le chlorure a totalement disparu, on évapore à sec au bain-marie; par l'éther, on extrait du résidu acidulé un corps solide qui, recristallisé dans l'eau, est jaune citron. Il fond à 97°,2; sa densité est 1,404. Sa composition répond à la formule

$$C^{12}H^4 \left| \begin{array}{l} C^2O^2H \\ C^2O^4H \end{array} \right. \qquad \text{at.: } C^6H^4 \left| \begin{array}{l} COH \\ CO^2H, \end{array} \right.$$

comme le démontrent l'analyse et les réactions ci-dessus :

		Théorie.
Matière employée. . .	0,224	»
C.	63,61 %	64,00
H.	4,11	4,00

Une molécule de ce corps (1gr,50) exige une molécule de soude titrée (0gr,31) pour être saturée. Le sel de sodium, traité par le permanganate de potassium en solution tiède et alcaline, se transforme en acide phtalique que nous avons reconnu par son point de fusion, 184°, et par celui de son anhydride, 128°. Ces réactions ne laissent aucun doute sur la nature du pentachlorure ni sur celle de l'acide que nous en avons retiré. Cet acide à fonction mixte est à la série aromatique ce que l'acide glyoxylique est à la série grasse. C'est pour rappeler cette nouvelle analogie entre les deux séries que nous l'avons désigné sous le nom d'acide ortho-phénylène-glyoxylique.

Obtention des acides phtaliques. — Nous avons vu qu'à la longue les hexachlorures xyléniques, au contact d'une eau alcaline en ébullition, passaient à l'état d'acide phtalique. Les produits de transformation sont absolument purs puisque les corps qui les engendrent sont cristallisés.

Nous avons signalé un deuxième procédé dans le cours des mémoires que nous avons publiés sur les glycols xyléniques et sur les alcools toluiques. Ce procédé est également applicable aux acides toluiques; le voici :

Les carbures (surtout le métaxylène qui n'est jamais pur) sont, par l'action du brome à chaud, transformés en bromures $C^{12}H^4(C^2H^2Br)^2$, at.: $C^6H^4(CH^2Br)^2$. La pureté de ces bromures se contrôle facilement puisqu'ils sont cristallisés. Leur saponification par l'eau fournit des glycols qui sont eux-mêmes cristallisés par conséquent purs. Ces glycols sont traités à une douce température par un faible excès de permanganate de potasse que l'on ajoute à la liqueur portions par portions. Les phtalates alcalins ainsi produits sont décomposés par l'acide

chlorhydrique qui précipite les acides métaphtalique et paraphtalique. Il suffit de laver ces précipités à l'eau bouillante pour avoir les corps purs[1].

Acides toluiques. — Ces acides peuvent s'obtenir, comme les acides phtaliques, en oxydant les alcools toluiques par une solution tiède de permanganate de potasse.

1. L'acide phtalique ordinaire (ortho) s'obtient sans difficulté en soumettant l'acide du commerce à des cristallisations répétées.

CHAPITRE III

RELATIONS CHIMIQUES

Nous nous occuperons seulement des dérivés bisubstitués qui, étant tous solides à la température ordinaire, sont par là même plus aisés à purifier.

ÉTHÉRIFICATION

Les glycols xyléniques se distinguent des glycols de la série grasse par les caractères suivants :

1° Les hydracides éthérifient indistinctement les deux groupes alcools :

$$C^{12}H^4(C^2H^2O^2H)^2 + 2HCl = C^{12}H^4(C^2H^2Cl)^2 + 2H^2O^2,$$

$$\text{at. : } C^6H^4(CH^2,OH)^2 + 2HCl = C^6H^4(CH^2Cl)^2 + 2H^2O;$$

2° La potasse alcoolique n'enlève pas aux dichlorures les éléments de l'acide chlorhydrique, mais les transforme en éthylines :

$$C^{12}H^4(C^2H^2Cl)^2 + \left|\begin{array}{l} C^4H^5O^2H \\ KO^2H \end{array}\right. = C^{12}H^4 \left|\begin{array}{l} CH^2O^2C^2H^5 + KCl \\ CH^2O^2H \quad + HCl, \end{array}\right.$$

$$\text{at. : } C^6H^4(CH^2Cl)^2 + C^2H^5,OH + KOH = C^6H^4 \left|\begin{array}{l} CH^2OC^2H^5 \\ CH^2,OH \end{array}\right. + HCl + KCl;$$

3° Les éthylines aromatiques elles-mêmes s'éthérifient par les hydracides ; la monoéthyline en particulier se dissout dans l'acide chlorhydrique et s'y dépose en dichlorure dès qu'on élève la température ;

4° L'alcool réagit très rapidement sur les bichlorures et les bibromures xyléniques. Nous donnons ci-dessous des tableaux qui permettent de comparer la vitesse de saponification par les alcools des bromures et chlorures xyléniques.

On abandonne en tubes scellés des poids égaux d'alcool et de bibromures à une température de 30° à 32°. De temps à autre, on ouvre les tubes et on dose

l'acide mis en liberté à l'aide d'un compte-gouttes rempli de soude titrée et de phtaléine (pour avoir la soude exempte de carbonate, je dissolvais le sodium dans l'eau).

	Quantités d'acide libre.		
Après.. .	46h	120h	216h
	Gouttes.	Gouttes.	Gouttes.
Paraxylène bibromé	5	5	8
Orthoxylène.	10	15	24
Métaxylène	16	27	72 [1]

Au bout de 216 heures, les quantités d'éthers solides disparues sont à peu près proportionnelles aux quantités d'acide libre, car

Le parabromure avait perdu sur 400mgr.	25mgr
L'orthobromure.	48
Le métabromure	140

Ainsi donc :

1° Les éthers simples aromatiques sont notablement attaqués par l'alcool à des températures où l'attaque des éthers gras n'est pas sensible;

2° La vitesse de saponification par l'alcool est maxima pour le dérivé du métaxylène, minima pour celui du paraxylène. A 100° le même mélange est si vivement attaqué en quelques heures, qu'il est impossible de doser le bromure restant dissous dans les éthylines. Une faible pression se fait sentir dans les tubes et l'odeur de bromure d'éthyle se manifeste :

	Quantités d'acide libre.			
Après.	5m	15m	6h	22h
	Gouttes.	Gouttes.	Gouttes.	Gouttes.
Paraxylène bibromé.	5	24	60	40
Orthoxylène —	11	25	58	42 [2]
Métaxylène —	19	31	60	40

Les vitesses d'éthérification conservent le même sens que dans le cas précédent jusqu'à ce qu'une première limite, correspondant à un maximum d'acide libre, soit atteinte; après quoi la marche du phénomène est identique pour les trois isomères, si l'on se règle pour l'observer sur les quantités d'acide mises en liberté.

1. Le liquide avait rougi.
2. 42 gouttes correspondent ici à 6 pour 100 environ du brome total contenu dans le bibromure primitif.

Prouvons :

1° Que les autres alcools de la série grasse, comme l'hydrate d'éthyle, décomposent les éthers aromatiques ;

2° Que les chlorures aromatiques sont, comme les bromures, altérés par les alcools quoique moins vivement.

Dans ce but, chauffons en tubes scellés l'alcool amylique et les produits de substitution dans les proportions indiquées par l'équation

$$C^{12}H^4 \left\{ \begin{matrix} C^2H^2Br \\ C^2H^2Br \end{matrix} \right. + 2C^{10}H^{11},O^2H = C^{12}H^4 \left\{ \begin{matrix} C^2H^2O^2C^{10}H^{11} \\ C^2H^2O^2C^{10}H^{11} \end{matrix} \right. + 2HBr,$$

$$\text{at. : } C^6H^4(CH^2Br)^2 + 2C^5H^{11},OH = C^6H^4(CH^2OC^5H^{11})^2 + 2HBr.$$

	Quantités d'acide libre.			
Au bout de.	6h	22h	23h	54h
	Gouttes.	Gouttes.	Gouttes.	Gouttes.
Bibromure de paraxylène. . .	28	24	24	24
— orthoxylène. . . .	25	26	»	»
— métaxylène. . . .	»	26	»	»
— bichlorure	26	26	35	24
	Bibromure inattaqué.			
Paraxylène sur 400mgr	185	»	»	»
Orthoxylène —	196	165	190	»
Métaxylène —	»	60	»	»
Bichlor. parax. (sur 294). . .	277	258	»	167

La décomposition presque totale du dérivé métaxylénique paraît indiquer que cette série donne facilement des bromoamylines, comme si une moitié de l'alcool suffisait à transformer l'éther aromatique, tandis que l'autre moitié absorbe l'acide bromhydrique mis en liberté pendant la transformation, ainsi qu'il résulte du titrage. Ce sont ces faits qu'expriment les formules suivantes :

$$C^{12}H^4 \left\{ \begin{matrix} C^2H^2Br \\ C^2H^2Br \end{matrix} \right. + C^{10}H^{11},O^2H = C^{12}H^4 \left\{ \begin{matrix} C^2H^2O^2C^{10}H^{11} \\ C^2H^2Br \end{matrix} \right. + HBr,$$

$$C^{10}H^{11},O^2H + HBr = C^{10}H^{11}Br + H^2O^2.$$

L'alcool propylique attaque aussi très facilement les bibromures xyléniques.

Conclusion. — Il ressort de ces tableaux qu'il faut se garder d'employer les alcools pour purifier les éthers aromatiques, particulièrement ceux de la métasérie.

ACTION DE L'EAU

Les trois bromures xyléniques dérivent de glycols primaires, puisque chacun d'eux, par oxydation, donne un acide possédant le même nombre d'équivalents de carbone; ils devront donc à l'égard de l'eau suivre les lois établies par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, c'est-à-dire avoir une limite de saponification identique. Une telle propriété établit une distinction remarquable entre ce genre de corps isomères et les éthers gras isomères provenant d'alcools primaires, secondaires, tertiaires. Elle est le résultat des expériences suivantes :

Nous chauffons, en tubes scellés à 100°, des quantités d'éthers bromhydriques et d'eau calculées selon l'équation

$$C^{12}H^4(C^2H^2Br)^2 + 2H^2O^2 = C^{12}H^4(C^2H^2,O^2H)^2 + 2HBr.$$

$$\text{at. :}\quad C^6H^4(CH^2Br)^2 + 2H^2O = C^6H^4(CH^2,OH)^2 + 2HBr,$$

puis nous dosons l'acide bromhydrique mis en liberté à l'aide d'une solution titrée de soude obtenue par dissolution de sodium dans l'eau. Les tubes renfermant le mélange étaient assez petits pour maintenir l'eau liquide. Afin de remplir cette condition, on se servait (pour 0,84 de bromures) des tubes de dégagement communément usités (diam. : 2mm à 3mm; long. : 50mm.) Dans un tel tube, fermé à une extrémité, on plaçait le bromure, et on étirait l'autre sans la fermer; on abandonnait plusieurs jours tube et bromure dans le vide, enfin on introduisait l'eau à l'aide d'une pipette effilée et on fermait à la lampe.

Voici les résultats obtenus :

	Quantités d'acide libre.			
Après. . .	1h45m	22h	114h	216h
	Gouttes.	Gouttes.	Gouttes.	Gouttes.
Bibromure de paraxylène.	28	45	47	décomposé.
— d'orthoxylène.	12	48	65 { devenu brun.	»
— de métaxylène.	8	45	48	»

A proprement parler, il n'y a donc pas limite, mais temps d'arrêt dans la décomposition, après lequel les corps se charbonnent. Le temps d'arrêt a lieu lorsque 9 pour 100 environ de l'acide total sont mis en liberté. La destruction complète des bromures est probablement due à la déshydratation lente des glycols par l'hydracide gazeux et aux polymérisations provenant de la déshydratation.

On remarque que cette limite s'écarte de celle que fournissent les alcools gras mono et polyatomiques, car M. Villiers a donné 87,7 pour limite du système inverse $C^4H^6O^2 + {}^1/_2HCl$ (at. $C^2H^6O + {}^1/_2HCl$).

On trouverait donc pour le système $C^4H^6O^2 + HCl$ (at. $C^2H^6O + HCl$) un nombre plus petit et se rapprochant de la limite indiquée par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles pour les alcools monoatomiques et les acides gras. Malgré ces différences entre les corps gras et les corps aromatiques, nous pouvons affirmer :

1° Que les bromures glycoliques primaires aromatiques ont tous même limite de décomposition par l'eau (arrêt à la même limite);

2° Que la vitesse seule de saponification les distingue ;

3° Que les bromures xyléniques qui résistent le mieux à l'action des alcools sont ceux qui résistent le moins à celle de l'eau.

Quand on ajoute un excès d'eau, la vitesse de saponification augmente. Nous avons vu précédemment qu'au bout de 1^h45^m le paraxylène dégage une quantité d'acide représentée par 28. Un autre tube chauffé en même temps et contenant le double d'eau a fourni une quantité d'acide égale à 42 en 1^h45^m.

Contre toute attente, la limite de saponification des chlorures est inférieure à celle des bromures : elle s'élève à 4 pour 100 environ de l'acide total.

	A 100° HCl libre.		
Après. . .	0^h	24^h	50^h
	Gouttes.	Gouttes.	Gouttes.
Chlorure paraxylénique. . . .	15	19	21

	A 135°-140° d'acide libre.	
Après. . .	45^h	65^h
	Gouttes.	Gouttes.
Chlorure paraxylénique.	21	22

La limite est indépendante de la température. A 140° le dérivé xylénique commençait à noircir dans la dernière expérience.

ACTION DE L'ÉTHER VINIQUE

L'éther réagit sur les bromures aromatiques dès la température de 100°. Après un contact de quelques heures, à 180°, ces deux corps donnent du bromure d'éthyle qui distille entre 40° et 50°. Quoique mélangé d'éther, le liquide condensé est plus lourd que l'eau, un peu soluble, sucré; il brûle avec une flamme verte. La formule suivante rend compte du phénomène.

$$C^{12}H^4(C^2H^2Br)^2 + 2(C^4H^5O)^2 = C^{12}H^4(C^2H^2O^2C^4H^5)^2 + 2C^4H^5Br.$$

Cette réaction ne semble pas limitée. En chauffant de l'éther ordinaire et des bromures ou chlorures aromatiques en tubes scellés et en proportions indiquées par l'équation précédente[1], la quantité de corps solides inattaqués est bien petite au bout de 96 heures, ainsi qu'il résulte de ce tableau :

1. La contenance des tubes scellés est environ 7 à 8 fois le volume de l'éther. Bromure employé dans chaque expérience : $1^{gr},003$.

Action de l'éther ordinaire.

Températures observées ; 157°, 167°, 158°, 160°, 150°, 167°.
Moyenne 160°.

	Quantités de bromures inattaqués pour 100.		
Au bout de. . .	17h	43h	96h
Parabromure.	52	6,5	2,0
Métabromure.	»	6	1,2
Parachlorure.	»	28	plus de 6

Parabromure inattaqué à 200° au bout de 40h : 1,1 %.

On voit donc que :

1° *L'attaque augmente avec le temps et avec la température jusqu'à disparition presque totale des bromures;*

2° *Que les chlorures sont aussi attaqués par l'éther quoique moins rapidement que les bromures.*

L'éthyline est, avec le bromure d'éthyle, le principal résultat de l'opération; cependant on constate la formation de traces d'acide bromhydrique et d'eau, bien que l'éther ait été distillé deux fois sur le sodium.

La présence de l'hydracide est certainement liée à celle de l'eau. J'ajoute que les mélanges prennent avec le temps une teinte brune de plus en plus foncée, ce qui laisse des doutes sur la limite de l'attaque; seul le tube de parachlorure, chauffé pendant 43 heures, est resté à peu près incolore.

Conséquence. — La réaction étant presque totale, un excellent moyen d'obtenir les éthylines aromatiques consistera à chauffer vers 150° les bromures et chlorures correspondant aux éthylines avec un excès d'éther; mais on devra se garder de laisser un espace vide trop considérable dans le tube scellé.

CHAPITRE IV

RELATIONS PHYSIQUES

FORMES CRISTALLOGRAPHIQUES

Il existe certainement entre tous ces corps des relations cristallographiques, mais il n'est pas aisé de les mettre en évidence parce que les glycols et les dérivés du métaxylène fournissent difficilement des cristaux mesurables.

Cependant on remarque sans peine que le bichlorure est l'isomorphe du bibromure dans la série du paraxylène, celle de l'orthoxylène, mais non dans celle du métaxylène.

Entre les paramètres des cristaux isomères, semblent exister des relations analogues à celles que M. Schrauf, de Vienne, a signalées pour les corps oxygénés. Avant d'étudier les composés xyléniques, résumons le mémoire de M. Schrauf. D'après ce savant :

Les carbures oxygénés appartenant aux systèmes orthogonaux ou au système monoclinique (pourvu que l'arête inclinée se rapproche de 90°) ont deux paramètres sensiblement égaux si leur molécule contient : 1° nombre égal d'atomes de carbone et d'hydrogène, ou 2° nombre égal d'atomes de carbone et d'oxygène, quelle que soit la fonction chimique.

EXEMPLE.

I	Tartramide. . .	0,815	1	$\frac{1}{2}$(0,801)	$\frac{a}{c}=1,015$
$\eta=88^0$	Paranitraniline .	2(1,017)	1	1,42	$\frac{a}{b}=1,017$
$\eta=84^050'$	Tribenzylamine.	1,224	1	1,015	$\frac{a}{c}=1,015$
$\eta=81^050'$	Acide anisique..	$\frac{2}{3}$(1,033)	1	$\frac{1}{3}$(1,084)	$\frac{a}{b}=1,035$
II	Mannite.. . . .	0,574	0,608	1,265	$\frac{b}{a}=1,059$
	Sorbine	0,574	0,602	$\frac{2}{3}$(1,140)	$\frac{b}{a}=1,049$

Je passe la considération théorique de *polarité axiale* invoquée par M. Schrauf pour expliquer ses résultats. (La matière se groupe autour des axes cristallographiques de façon que les atomes, à la suite les uns des autres, interceptent sur les axes des longueurs déterminées, dites *atomètres*.)

J'arrive à une deuxième proposition énoncée par M. Schrauf.

Les corps polymères sont homomorphes, c'est-à-dire que a, b, c étant les paramètres d'un cristal, a', b', c' les paramètres d'un cristal polymère, deux paramètres sont égaux à chacun $b = b'$, $c = c'$.

EXEMPLE.

Cantharidine.	0,5388	1	$\frac{2}{3}(1,341)$
Xanthoxyline.	0,6102	1	1,3307

$$\eta = 97^\circ 30'$$

Examinons maintenant si les propositions énoncées par M. Schrauf s'appliquent aux dérivés xyléniques.

L'ortho et le parabromure appartiennent au système monoclinique avec une inclinaison faible : la première condition posée par M. Schrauf se trouve donc remplie.

Voyons d'abord si, malgré la présence du brome, l'égalité de deux paramètres subsiste, puis cherchons ce que devient l'*homomorphisme* dans le cas d'isomérie. Les paramètres ont été calculés d'après les données suivantes :

DONNÉES.

Orthochlorure.	$mm = 76^\circ$	$e^1e^1 = 102^\circ$	$ph^1 = \eta = 98^\circ$
Parachlorure. .	$mm = 48^\circ$	$pa^1 = 115^\circ$	$ph^1 = \eta = 99^\circ$

RÉSULTATS.

Orthochlorure.	$a = 0,919$	$b = 1$	$c = 0,889$	$\frac{c}{a} = 1,035$
Parachlorure. .	$a' = 2,273$ $2\frac{1}{2}a_1 = 2\frac{1}{2} \times 0,909$	$b' = 1$	$c' = 7,34$ $8c'_1 = 8 \times 0,916$	

Les paramètres a et c de l'orthochlorure sont égaux ou du moins dans les limites admises par le savant viennois; mais il paraît difficile de croire à l'égalité de deux paramètres du parachlorure. La relation d'homomorphisme au contraire est applicable.

$$\frac{a}{a'_1} = 1,011 \qquad \frac{b}{b'} = 1$$

De plus le rapoort $\frac{c}{c'_1}$ se rapproche de l'inverse de $\frac{a}{a'_1}$ en supposant simple le rapport de 1 à 8 [1].

Enfin on remarque que tous ces cristaux sont très biréfringents ; l'écartement des axes à l'intérieur du cristal (2V) est grand, voisin de 90°. L'écartement dans l'air (2E) a pu être mesuré à quelques degrés près, grâce au dispositif imaginé par M. E. Bertrand.

On a trouvé pour :

Orthobromure.	154°
Métabromure.	125°

Dans ces corps isomères, ayant des formes cristallines très voisines (des zones identiques), 2E augmente avec la densité.

M. Fouqué a trouvé pour l'orthoglycol

$$2E = 134.$$

Densités et relations calorifiques.

Nous allons d'abord établir par voie expérimentale un certain nombre de constantes physiques, points de fusion, densités, chaleurs spécifiques, chaleurs latentes, etc. ; nous chercherons comment varient ces quantités sous l'action de la température, et nous nous efforcerons d'interpréter les résultats expérimentaux en faisant usage de théorèmes empruntés à la thermodynamique joints à quelques considérations rationnelles.

DENSITÉS

Liquides. — Les densités des liquides ont été déterminées par la méthode du flacon légèrement modifiée. Les flacons se terminaient par une pointe capillaire. Après avoir mesuré sa capacité totale on le remplissait de xylène, on le portait à la température voulue à l'aide d'un bain d'eau, puis après l'avoir essuyé, on le laissait revenir à la température ambiante et on pesait. V_0 étant le volume de l'enveloppe, à 0°, K le coefficient de dilatation du verre, t la température du bain, P le poids du liquide resté dans le flacon, l'expression du volume occupé par celui-ci à t° est :

$$V_0(1 + Kt)$$

et l'expression de sa densité à t°

$$\frac{P}{V_0(1 + Kt)}$$

1. Ces résultats approchés peuvent offrir quelque intérêt au point de vue des relations entre la forme cristalline et l'isomérie.

Voici les nombres trouvés pour les carbures :

TABLEAU I.

Densités des xylènes à diverses températures.

Température. .	20^0	$40^0,5$	$60^0,5$	100^0
	—	—	—	—
Orthoxylène. . . .	0,881	0,862	0,8456	0,8120
Métaxylène. . . .	0,8673	0,8484	0,8316	0,7965
Paraxylène. . . .	0,8627	0,844	0,8270	0,7923

La lecture de ce tableau apprend que l'accroissement des densités entre deux températures données est le même pour chaque carbure.

	Différences			
Entre. .	20^0 et $40^0,5$	20^0 et 60^0	20^0 et 100^0	60^0 et 100^0
	—	—	—	—
Orthoxylène . . .	19	35,4	69	33,6
Métaxylène. . . .	19	35,8	70,8	35,1
Paraxylène. . . .	18,7	35,7	70,4	35,7

En outre, pour tous les carbures la densité diminue proportionnellement à la température, car pour un même intervalle (60-20) ou (100-60) la densité diminue d'une quantité fixe 0,035. En désignant par D_0 et D_t les densités à 0_0 et à t^0, par a une constante, les équations

$$D_t = D_0(1 - at)$$
$$aD_0 = b = \text{constante pour les 3 xylènes,}$$

représentent la densité d'un xylène à la température t.

En d'autres termes :

La densité d'un xylène diminue proportionnellement à la température; le coefficient de dilatation est en raison inverse de la densité à 0^0.

Rapportons nos mesures à l'unité de poids.

Alors

$$VD = 1 \quad \text{et} \quad D = \frac{1}{V},$$

d'où

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V}(1 - at),$$

ou

$$V = \frac{V_0}{1 - at} = V_0(1 + at + a^2t^2 + a^3t^3 + \ldots).$$

Comme a est très petit, on a approximativement

$$V = V_0(1 + at).$$

Remplaçons V_0 par $\frac{1}{D_0}$, a par $\frac{b}{D_0}$ (b est le même pour les 3 carbures) :

$$V_{ort.} = \frac{1}{D_0}\left(1 = \frac{1}{D_0}t\right) \quad \text{d'où en différenciant :} \quad \frac{dV_{ort.}}{dt} = \frac{b}{D_0^2}$$

$$V_M = \frac{1}{D_0}\left(1 + \frac{b}{D_0}t\right) \quad \text{»} \quad \frac{dV_M}{dt} = \frac{b}{D_0'^2}$$

$$V_P = \frac{1}{D_0''}\left(1 + \frac{b}{D_0'}t\right) \quad \text{»} \quad \frac{dV_P}{dt} = \frac{b}{D_0''^2}$$

D_0, D_0', D_0'' étant des quantités peu différentes, $\frac{1}{D_0^2}$, $\frac{1}{D_0'^2}$, $\frac{1}{D_0''^2}$ possèdent des valeurs à peu près identiques, de sorte que

$$\frac{dV_{ort}}{dt} = \frac{dV_M}{dt} = \frac{dV_P}{dt}; \qquad \text{donc :}$$

Les xylènes possèdent à peu près le même coefficient de dilatation, du moins entre 20° et 100°.

Cette propriété semble commune à tous les isomères ; ainsi le glycol orthoxylénique et le glycol paraxylénique placés successivement dans un même réservoir thermométrique et chauffé de façon à parcourir une longueur capillaire identique ont exigé une élévation de température égale :

17d,5 pour l'orthoglycol, entre 36° et 52°
18d,7 — le métaglycol — 60° et 77°

Cette expérience permet de constater un autre fait : c'est que la dilatation est régulière même lorsque le liquide surfondu s'abaisse au-dessous du point de fusion ; une égale longueur de la tige capillaire est en effet occupée par l'orthoglycol quand le liquide s'élève de 60°,2 à 67° ou de 66° à 72°,8.

Tableau II.

Densités liquides approximatives.

		Paraxyl.	Orthoxyl.	Métaxyl.
Bichlorures	$C^{12}H^4(C^2H^2Cl)^2$.	»	1,209 (55°)	1,200 (40°)
Bibromures	$C^{12}H^4(C^2H^2Br)^2$.	1,850 (155°)	1,680 (95°)	1,615 (86°)
Tétrachlorures	$C^{12}H^4(C^2HCl^2)^2$.	»	»	1,53 (0°)
Hexachlorures	$C^{12}H^4(C^2Cl^3)^2$. .	»	»	1,61 (0°)

Les données de ce tableau ne sont pas rigoureuses : le maniement de ces corps devenant très difficile dès qu'on élève la température : ils piquent les yeux. Elles ont été évaluées à l'aide d'ampoules jaugées dans lesquelles la matière était aspirée et pesée.

Tableau III.

Solides.

Les densités solides inscrites dans le tableau suivant ont été déterminées par la méthode du flacon : les cristaux, placés dans l'eau, ont été purgés d'air par un vide prolongé. La densité de l'orthoxylène a été prise d'une autre manière : le carbure bouilli était placé dans une ampoule surmontée d'un tube capillaire recourbé : celui-ci plongeait dans le liquide soumis à l'expérience. On refroidit alors l'ampoule jusqu'à solidification du carbure et on pèse la masse solide. Cette méthode ne donne pas de bons résultats, quelque soin que l'on prenne : les carbures en effet malgré l'ébullition retiennent des gaz en solution ; ceux-ci s'échappent pendant la prise en masse et apportent une perturbation telle que je n'ai jamais réussi à obtenir 1 pour densité du paraxylène, au lieu que directement on arrive à 1,041.

Tableau IV.

Densités solides à 0°.

	Paraxylène.	Métaxylène.	Orthoxylène.
Carbures $C^{12}H^4(C^2H^3)^2$	1,041	(?)	1,0 (?)
Bichlorures $C^{12}H^4(C^2H^2Cl)^2$	1,417	»	1,395
Bibromures	2,012	1,959	1,988
Tétrachlorures $C^{12}H^4(C^2HCl^2)^2$	1,606	(?)	1,601
Acides oxybenzoïques $C^{12}H^4 \left\vert \begin{array}{l} C^2H^4H \\ O^2H \end{array} \right.$	1,495	(?)	1,457

Ces deux dernières constantes ont été déterminées par la méthode du flacon en faisant usage d'acides purifiés par de nombreuses cristallisations et d'eau saturée de ces acides.

POINTS DE FUSION

Les points de fusion des dérivés bisubstitués ont été déterminés de la façon suivante : on chauffe très lentement au bain d'huile un tube à parois minces, renfermant une petite quantité du produit à étudier. Ce tube est accolé au réservoir d'un bon thermomètre. La température de fusion correspond au mo-

ment où le produit est totalement fondu. Les observations concernant les composés xyléniques sont consignées dans ce tableau :

Tableau V.

Points de fusion.

	Paraxylène.	Orthoxylène.	Métaxylène
	—	—	—
Bibromure. . . .	143	94,9	77
Bichlorure. . . .	100,5	54,8	34,2
Glycol.	113	62	46,5
Carbures.	16	— 28,5	— 53

De l'inspection de ce tableau il ressort que :

Relation. — *D'une série à une autre, la différence entre les points de fusion des composés similaires est constante. Elle est égale à* 66° *de la série du paraxylène à celle du métaxylène et à* 45°-48° *de la série du paraxylène à celle de l'orthoxylène.*

Cette relation n'a lieu que si *tous* les groupes latéraux sont altérés de la même façon par voie de substitution et par une double décomposition réversible (cas des glycols); elle ne s'étend ni aux acides ni aux corps dérivant des produits de substitution par une réaction non réversible.

Les points de fusion des carbures ont été pris en observant un thermomètre plongé dans le carbure pendant qu'on refroidit celui-ci à l'aide du chlorure de méthyle.

Si l'on réfléchit qu'il est impossible d'obtenir ces hydrocarbures à l'état de pureté absolue, on admettra que la relation énoncée plus haut exprime assez approximativement la loi qui unit entre eux les points de fusion de ces dérivés xyléniques.

CHALEURS SPÉCIFIQUES ET CHALEURS LATENTES

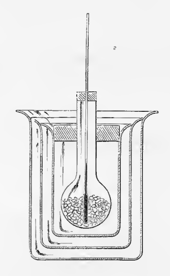
La détermination de ces coefficients a été faite par la méthode des mélanges à l'aide de l'appareil de Regnault. Le procédé de M. Berthelot a été employé pour les solides fusibles au-dessous de 76°.

Voici la marche qui, dans ce dernier cas, a sans cesse donné des résultats constants : afin d'obtenir aussi exactement que possible la température initiale du solide, on souffle une boule à parois très minces à l'extrémité d'un tube à essai, on y place la matière au sein de laquelle pénètre un thermomètre divisé en dixièmes de degré et qui est maintenu par un bouchon qu'il traverse à frottement.

Le tube à essai est suspendu de la même façon que le thermomètre au cen-

tre d'une pile de vases de Bohême profonds. Cette pile est entourée d'eau tiède, dont on maintient la température au degré voulu. Les cristaux s'échauffent peu à peu.

Au bout d'une heure environ, quand leur température a atteint celle de l'eau tiède à un degré près, on transporte la pile de vases à portée d'un calorimètre Berthelot, puis on élève rapidement le ballon au-dessus du calorimètre et on le brise en appuyant le thermomètre sur le fond. La matière, avec



des débris de verre dont le poids n'a jamais atteint $\frac{1}{100}$ du poids total, tombe dans l'eau du calorimètre. On mesure l'élévation de température éprouvée par l'eau, et l'on fait le calcul en négligeant le poids des débris de verre. Avec des corps mauvais conducteurs en morceaux assez gros pour ne pas surnager, on obtient des résultats concordants entre eux et avec les nombres trouvés à l'aide du calorimètre de Regnault[1]. Ainsi, en faisant usage de ce dernier appareil, j'ai trouvé 0,194 pour chaleur spécifique du bibromure orthoxylénique entre 20° et 77°; et obtenu 0,200 pour chaleur spécifique du bibromure paraxylénique entre 20° et 98° : ces nombres se confondent avec ceux qui sont inscrits dans le tableau suivant (tableau VI) et qui ont été déterminés à l'aide du calorimètre Berthelot.

Voici le résumé de quelques opérations faites par la méthode Berthelot modifiée : la quantité d'eau contenue dans le calorimètre a varié de 75^cc^ à 90^cc^. Les matières mises en œuvre sont le bibromure orthoxylénique et le bibromure métaxylénique :

1. Quand on fait usage de l'appareil Regnault, on enferme la matière dont on veut déterminer la chaleur spécifiqne dans un serpentin aplati, en verre très mince, qu'on laisse tomber dans le calorimètre dès qu'il a atteint la température voulue. Le calorimètre employé était à triple enveloppe, de capacité 250^cc^.

	Poids,	Temp. init.	Abaissem^t.	Élévation dans le calorim.	Correct.	Chal. spéc.
	—	—	—	—	—	—
Bib. ort. .	9^{gr}	41°	28°4	0°50	0	0,1856
—	8,10	50,06	38,07	0,60	0	0,184
—	6,50	75,8	65,6	1,06	0,02	0,192
Bib. méta.	$8^{gr}5$	41°	29°	0°47	0	0,184
—	8,3	55	»	0,40	0	0,184
—	7,5	60,1	45	0,725	0,01	0,191

Nous allons indiquer maintenant les principaux résultats obtenus à diverses températures, avec un certain nombre d'isomères de position.

TABLEAU VI.

Chaleurs spécifiques des solides.

Paraxylène entre 0° et 12° 0,545

Bibromures xyléniques.

	Entre 15° et 40°.	Entre 15° et 60°.	Entre 20° et 100°
	—	—	—
Paraxyl. . .	0,180	0,188	0,200
Orthoxyl . .	0,183	0,189 - 0,190 (Mét. Regn. - Bert.)	»
Métaxyl. . .	0,184	0,191	»

Bichlorures.

	Entre 15° et 40°.	Entre 15° et
	—	—
Paraxyl.	0,282	0,315
Orthoxyl. . . .	0,283	»

Tétrachlorures $C^{12}H^4(C^2HCl^2)^2$; at. $C^6H^4(CHCl^2)^2$.

Paraxyl.	»	0,242 [1]
Orthoxyl. . . .	0,217	0,240

Acides oxybenzoïques.

	Entre 15° et 100°.
	—
Acide para-oxybenzoïque.	0,270
Acide ortho-oxybenzoïque.	0,280

1. Ce chiffre a été déterminé avec une très petite quantité de matière, $3^{gr},500$ environ.

Ces deux derniers nombres ne sont qu'approchés parce que ces corps étant volumineux, mauvais conducteurs et altérables par l'eau, la détermination de leur chaleur spécifique offre des incertitudes. Les nombres ci-dessus représentent la moyenne de plusieurs opérations. (Les résultats ont varié de 0,265 à 0,276 pour l'acide para-oxybenzoïque, et à peu près entre les mêmes limites pour son isomère.)

CHALEURS SPÉCIFIQUES LIQUIDES ET CHALEURS LATENTES

Ces quantités ont été calculées en partant des nombres consignés dans le tableau précédent, joints à de nouveaux résultats fournis par l'appareil de Regnault, d'après les données suivantes empruntées également à Regnault :

Chaleur spécifique du verre de laboratoire servant d'enveloppe à la matière 0,198. — Chaleur spécifique du laiton 0,1977. — Valeur en eau du calorimètre et du thermomètre $5^{cal},45$.

Voici la marche de quelques expériences :

Métabromure xylénique mat 9,092 ; verre 6,858 ; poids total $19^{gr},950$.

EXEMPLES D'OPÉRATIONS.

Bibromure métaxylénique.

Heures.	Températures.	Températ. init.	Corrections.	Élévation de temp. calorim.
$10^h20'$	»	98,60	»	»
10,51	14°,060	98,60	»	»
52	06	»	»	»
53	065	»	»	»
54	07	»	»	»
55	075	98,60	»	»
	Mélange.	»	»	»
57	15,86	»	»	»
58	16,05	»	»	»
59	19	»	»	»
40	26	»	»	»
41	27	»	+ 0,08	2,35
42	25	»	»	»
43	24	»	»	»
44	22	»	»	»
45	20	»	»	»
46	18	»	»	»
47	17	»	»	»
48	15	»	»	»
49	13	»	»	»

Tétrachlorure orthoxylénique.

(Matière 8gr,095; verre 7gr,948; platine additionnel 3gr,02).

Heures.	Températures.	Températ. init.	Corrections.	Élévation de temp. calorim.
1h31′	»	98°,25	»	»
35	14°,615	»	»	»
36	615	»	»	»
»	?	»	»	»
38	605	»	»	»
39	605	»	»	»
	Mélange.	98°,25	»	»
1h41′	16°,22	»	»	»
42	61	»	»	»
43	75	»	»	»
44	79	»	0°,075	2°,265
45	78	»	»	»
46	76	»	»	»
47	74	»	»	»
48	72	»	»	»
49	70	»	»	»
50	68	»	»	»
51	»	»	»	»
52	64	»	»	»

Les tableaux VII et VIII font connaître les résultats calculés.

TABLEAU VII.

Chaleurs spécifiques des liquides.

—

Bibromures.

Para.	?
Ortho.	admis 0,253
Méta	0,253

Chlorures.

Para.	?
Ortho.	0,404

Carbures.

Entre	15° et 30°.	15° et 40°.	15° et 50°.	16° et 60°.	16° et 90°.
Paraxylène. . .	0,412	0,4237 0,4235	0,430	0,434	0,438
Orthoxylène. .	0,416	0,426	0,436	»	0,448
Métaxylène. . .	0,408	0,415	0,419	0,428	0,437
Ethylbenzine. .	0,424	0,427	»	»	0,444

Les données relatives aux carbures ont été trouvées par la méthode de M. Berthelot : 125 grammes de carbure étaient chauffés dans une poire en platine supportée par un thermomètre divisé en dixièmes de degré. On agitait continuellement et dès que la température demeurait fixe, on plongeait rapidement la poire dans un calorimètre Berthelot renfermant 400 centimètres cubes d'eau à une température connue.

Les nombres de la dernière colonne de 16° à 90° ayant été déterminés avec une quantité de carbure moindre que 125 grammes sont sans doute un peu faibles : suivent quelques exemples d'opérations :

Heures.	Température dans le calorim.	Température du carb.
1h10′	15°,15	28°,70
13	14	»
15	14	»
17	14	»
	Mélange.	28°,72
19	16°,08	»
20	16	»
21	175	»
22	175	»
23	17	»
24	165	»
25	16	»
26	155	»
27	15	»
28	145	»

Heures.	Température dans le calorim.	Température du carb.
5h 0′	16°,02	29°,14
5	15,99	»
7	98	»
	Mélange.	29°,15
9	16°,80	»
10	90	»
11	90	»
12	89	»
13	88	»
14	87	»
15	86	»

Tableau VIII.

Chaleurs latentes de fusion.

Paraxylène	$59^{cal},50$	»
Bibromure orthoxyl . .	24,25	en admettant c (1) $= 0,199$
Bibromure métaxyl . .	21,45	— $c = 0,192$
Bichlorure orthoxyl .	29,00	— $c = 0,285$
Bichlorure paraxyl. . .	32,70	— $c = 0,315$

Tétrachlorure paraxyl. .	$L + 3,6C = 23^{Cal},20$ (2)	avec $c = 0,24$
Tétrachlorure orthoxyl.	$L_1 + 9,2C = 23,70$	

COURBES DES TENSIONS DE LA VAPEUR DES CARBURES XYLÉNIQUES

Notre méthode d'observation a été calquée sur celle dont Regnault a fait usage pour déterminer les tensions de la vapeur d'eau à de hautes pressions.

Le carbure était placé dans un ballon distillatoire muni d'un réfrigérant ascendant ; ce dernier communiquait avec un gros ballon dans lequel on déterminait une pression réduite à l'aide d'une trompe à eau. Des admissions d'air, commandées par des tubes capillaires, permettaient de faire varier la pression. Enfin un thermomètre à mercure divisé en dixièmes de degré plongeant dans la vapeur du carbure donnait la température d'ébullition.

Le contrôle des observations était obtenu en lisant la température quand la pression allait en augmentant, puis quand elle diminuait. Les lectures n'étaient considérées comme valables que si le thermomètre restait stationnaire pendant deux minutes au moins.

Voici le tableau des observations faites sur l'orthoxylène :

Orthoxylène.

Pressions croissantes. Millim. de mercure.	Pressions descendtes. Millim.	Températures.		Moyenne admise.
245	»	105°,2	»	105°,2
250	»	105,8	»	105,8
265	265	107,2	107°,4	107,3
272	272	108,2	108,2	108,2
280	»	109,2	»	109,2
290	290	110	110,1	110,05

1. c étant la chaleur spécifique du solide.
2. C étant la chaleur spécifique du produit liquide.

Pressions croissantes. Millim. de mercure.	Pressions descend^{tes}. Millim.	Températures. —		Moyenne admise. —
182	»	97,2	»	97,2
»	185	»	97,4	97,4
»	189	»	98	98
»	191,5	»	98,2	98,2
217	»	102	»	102
291	»	110,2	»	110,1
760	»	»	142,1	142,1
723	»	»	140,4	140.4
704,5	»	»	139,4	139,4

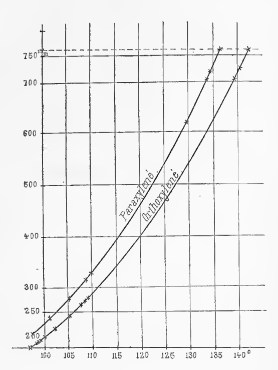
RÉSULTATS MOYENS POUR LE PARAXYLÈNE

760^{mm}	136°,10
739	135,2
720	134,30
702	133,50
625	129,2 (?)
336	110
332	109,6
314	108,25
278	105
235	101,1
206	97,4

Le métaxylène pur du commerce ne fournit pas de nombres très concordants probablement parce que ce carbure n'est jamais absolument pur. Lorsqu'on le distille, il passe en effet, entre 136° et 138° et le thermomètre monte régulièrement; j'ai d'ailleurs par bromuration extrait d'un métaxylène plusieurs fois rectifié à la colonne Lebel-Henninger du bibromure paraxylénique. Je rappelle que le métaxylène de synthèse renferme également du paraxylène, puisqu'en traitant le carbure synthétique par le brome MM. Radziszewski et Wispeck ont obtenu du bibromure paraxylénique impur, ainsi que je l'ai démontré. Voici quand même quelques nombres obtenus avec du métaxylène bouillant presque totalement à 137°,5.

Pressions. —	Températures. —
760	137°,5
720	134,6
646	131
270	103,7
240	101,1
201	96,5

Voici la représentation graphique des phénomènes observés sur la vapeur de l'orthoxylène et sur celle de paraxylène.



L'inspection des deux courbes permet de formuler immédiatement une remarque, savoir :

A une pression donnée, la chaleur latente de volatilisation du paraxylène diffère peu de celle de l'orthoxylène.

En effet, si l'on désigne par L la chaleur latente de volatilisation du paraxylène; par T la température absolue donnée $(T = 273 + t)$; v' le volume occupé par 1 kilogramme de vapeur à T°; v le volume liquide du paraxylène; $\frac{dp}{dt}$ le coefficient angulaire de la tangente à la courbe que nous venons de tracer au point correspondant à la température T, la formule rationnelle qui lie ces quantités est

$$L = \frac{1}{425} T(v' - v) \frac{dp}{dt'}$$

On aura de même pour l'orthoxylène, très sensiblement

$$L' = \frac{1}{425} T'(v' - v) \frac{dt'}{dp},$$

d'où

$$\frac{L}{L'} = \frac{T\frac{dp}{dt}}{T'\frac{dt}{dp'}}$$

D'après les courbes, $\frac{dp}{dt}$ est toujours un peu supérieur à $\frac{dp}{dt'}$, mais T est toujours un peu inférieur à T', de sorte que $T\frac{dp}{dt}$ diffère peu de $T'\frac{dp}{dt'}$, par conséquent $L = L'$.

Le tableau VIII, prouve au contraire que les chaleurs latentes de fusion de deux isomères ne sont pas égales. Les calculs suivants montrent que la *chaleur latente moléculaire de fusion est proportionnelle à la température absolue de fusion :*

Bichlorure paraxylèn.	$\frac{175 \times 32,7}{273 + 100}$	$= 15,3$
Bichlorure orthoxylèn.	$\frac{175 \times 29}{273 + 55}$	$= 15,4$
Bibromure métaxylèn.	$\frac{264 \times 21,45}{273 + 77}$	$= 16,2$
Bibromure orthoxylèn.	$\frac{264 \times 24,25}{273 + 95}$	$= 17,0$
Tétrachlorure orthoxylèn.	$\frac{244 \times 21}{273 + 86}$	$= 14,3$
Tétrachlorure paraxylèn.	$\frac{244 \times 22,1}{273 + 93}$	$= 14,7$
Paraxylène.		$= 14,4$

Il existe un écart assez grand entre la constante relative aux bribromures et 14,4. Cet écart est probablement dû à la moindre stabilité des bromures. Quoi qu'il en soit, la constance est remarquable pour les chlorures et les carbures : elle nous permet de calculer la chaleur latente de l'orthoxylène et celle du métaxylène.

Conséquence. — L'élévation du point de fusion par l'influence de la pression, sera proportionnelle au produit de la pression par la contraction, pour deux isomères.

En effet si $\frac{L}{T} = \text{cons}^{te}$, il s'ensuit que $(v' - v)\frac{dp}{dt} = \text{cons}^{te}$;

d'où $a + t = K(v' - v)p$, en intégrant.

DONNÉES THERMIQUES

MM. Berthelot et Werner ont réussi à trouver tout un ordre de composés, engendrés par substitution, qui se forment à froid dans le calorimètre sans aucune réaction secondaire : l'étude de ces composés leur a fourni des données précieuses sur la constitution thermique de la molécule du phénol :

Dans le phénol, la substitution du brome à l'hydrogène (jusqu'à 3 équivalents), *dégage une quantité de chaleur sensiblement proportionnelle au brome substitué.*

$C^{12}H^6O^2$ solide + Br^2 gaz = $C^{12}H^5BrO^2$ solide + HBr gaz... + $12^{Cal},1$
$C^{12}H^6O^2$ solide + $2Br^2$ gaz = $C^{12}H^4Br^2O^2$ solide + 2HBr gaz... + 20,4
$C^{12}H^6O^2$ solide + $3Br^2$ gaz = $C^{12}H^3Br^3O^2$ solide + 3HBr gaz... + 31,0

D'après les trois nombres ci-dessus, on voit en effet, que chaque équivalent de brome substitué dégage à peu près + $10^{Cal},5$[1].

Voici la marche qui a conduit MM. Berthelot et Werner à la détermination des nombres précédents.

Tribromo-phénol. — Soit d'abord la formation du phénol tribromé. La réaction qui l'engendre est la suivante :

$$C^{12}H^6O^2 + 3Br^2 = C^{12}H^3Br^3O^2 + 3HBr$$
$$\text{at. } C^6H^6O + 3Br^2 = C^6H^3Br^3O + 3HBr.$$

La chaleur de formation de ce corps a été mesurée par quatre procédés distincts, savoir :

1° *Action du brome pur, pesé dans une ampoule, sur une solution aqueuse de phénol, employée en proportion équivalente* ($8^{gr},312$ = 1 lit.).

La réaction est lente; elle dure une demi-heure et il se forme toujours quelque trace de produit secondaire. Cependant la réaction fondamentale répond à l'équation ci-dessus, comme le prouvent les dosages de l'acide bromhydrique formé. La chaleur dégagée à + 10° a été trouvée + $72^{Cal},27$, ce qui répond à

$C^{12}H^6O^2$ dissous + $3Br^2$ liquide = $C^{12}H^3Br^3O^2$ cristallisé + 3HBr dissous.

On a obtenu une réaction plus rapide et plus nette, en ajoutant à l'avance à la solution aqueuse de phénol une certaine dose de bromure de potassium (environ $1^{éq}$. par équivalent de brome employé). On a obtenu ainsi à 11° : + $71^{Cal},69$; avec le brome dissous à l'avance, on aurait obtenu 3,3 de moins soit + 68,39.

1. Berthelot et Werner. *Comptes rendus*, t. XCVIII, 19 mai 1884.

2° *Action du brome dissous à l'avance dans l'eau* ($25^{gr}, = 1$ lit.) *sur le phénol dissous.*

L'expérience marche plus vite et plus nettement; on a obtenu à 10° : + 68,185.

Comme contrôle de la réaction, on a dosé l'acide bromhydrique et, dans un autre cas, pesé le tribromo-phénol.

3° *Action du brome sur le phénate de soude.*

$$C^{12}H^5NaO^2 + 3Br^2 = C^{12}H^3Br^3O^2 + NaBr + 2HBr.$$

Ce procédé est plus prompt encore que le précédent, la réaction étant immédiate. On a obtenu :

Phénate dissous ($1^{eq.} = 4$ lit.) + Brome dissous ($25^{gr}, = 1$ lit.) + $74^{Cal},56$.

Pour comparer ce chiffre aux précédents, il faut en retrancher la différence entre les chaleurs de neutralisation de la soude par l'acide bromhydrique et par le phénol, soit 13,7 — 7,4 = 6,3, ce qui ramène à + $68^{Cal},26$. On a donc en définitive :

1er procédé	$68^{Cal},39$
2e procédé	68,18
3e procédé	68,26
Moyenne	68,28

Cette réaction se rapporte à tous les corps dissous, excepté le tribromo-phénol.

Phénol bibromé. — MM. Berthelot et Werner ont d'abord essayé de former ce composé, en faisant agir seulement la proportion équivalente de brome sur le phénol dissous :

$$C^{12}H^6O^2 \text{ dissous} + 2Br^2 \text{ dissous} = C^{12}H^4Br^2O^2 + 2HBr \text{ dissous}.$$

Ils ont trouvé dans deux essais vers 10° : + $44^{Cal},40$

Mais ce chiffre n'est qu'approximatif, le produit renfermant une certaine quantité de tribromo-phénol, facile à isoler par les dissolvants,

Un procédé plus exact consiste à former d'avance le phénol bibromé et à le changer en phénol tribromé au moyen d'une dose équivalente de brome. La réaction directe marche mal; mais on réussit très bien en opérant sur lo sel de soude dissous dans l'eau. La grande stabilité du phénol tribromé permet d'arrêter la réaction à un terme défini :

$$C^{12}H^3NaBr^2O^2 \text{ dissous } (12^{gr} \text{ dans } 300^{cc}) + Br^2 \text{ dissous}$$
$$= C^{12}H^4Br^3O^3 + NaBr \text{ dissous} \ldots. + 31^{Cal}.$$

Pour passer de là à la chaleur dégagée par la substitution opérée sur le phénol bibromé, il suffit de retrouver la différence entre la chaleur de neutralisation bromhydrique par la soude et celle du phénol bibromé.

Or, on a trouvé directement :

$$C^{12}H^4Br^2O^2 \text{ sol.} + Na^2O \text{ étend.} = C^{12}H^3Br^2O^2Na \text{ diss.} + HO \quad + \ldots \ 4^{Cal},84$$
$$\text{atome} : C^6H^4Br^2O \quad \text{sol.} + \tfrac{1}{2}Na^2O \text{ étend.} = C^6H^3NaBr^2O \quad \text{diss.} + \tfrac{1}{2}H^2O + \ldots \quad 4,84$$

$$13,7 - 4,84 = +8,86 ;$$
$$31,01 - 8,86 = 22^{Cal},15 ;$$

telle est la chaleur dégagée par la réaction

$$C^{12}H^4Br^2O^2 \text{ solide} + Br^2 \text{ dissous} = C^{12}H^3Br^3O^2 \text{ solide} + HBr \text{ dissous}$$
$$\text{atome} : C^6H^4Br^2O \quad \text{solide} + Br^2 \text{ dissous} = C^6H^3Br^3O \quad \text{solide} = HBr \text{ dissous}$$

En la retranchant de 68,28, on a la quantité cherchée; c'est-à-dire la chaleur de formation du phénol bibromé :

$$C^{12}H^6O^2 \text{ diss.} + 2Br^2 \text{ diss.} = C^{12}H^4Br^2O^2 \text{ sol.} + 2HBr \text{ diss.} + \ldots \ 46,75$$
$$\text{at} : C^6H^6O \quad \text{diss.} + 2Br^2 \text{ diss.} = C^6H^4Br^2O \quad \text{sol.} + 2HBr \text{ diss.} + \ldots \ 46,75,$$

nombre que nous adopterons comme e plus exact.

Phénol monobromé. — En faisant agir $2^{éq}$. de brome dissous sur le phénol dissous ($1^{éq}. = 5$ lit.) MM. Berthelot et Werner, ont obtenu, vers 10^0 : $+ 22^{Cal},28$. Mais le produit renfermait en même temps que le phénol monobromé une certaine dose de composés bibromés et tribromés, séparables par les dissolutions et la distillation. Le phénol monobromé lui-même demeure en partie dissous ce qui rend l'expérience moins exacte.

Le phénate de soude, traité par Br^2, donne une réaction plus nette; la chaleur dégagée, ramenée au phénol par le calcul, a été trouvée $+ 22^{Cal},27$. Mais le produit demeurait en partie dissous. Pour éviter ces causes d'erreur, on a eu recours au même artifice inverse que ci-dessus, c'est-à-dire qu'on a transformé le monobromophénate de soude préparé à l'avance en phénol tribromé par une dose de brome équivalente :

$$C^{12}H^4NaBrO^2 \text{ diss.} + 2Br^2 \text{ diss.}$$
$$= C^{12}H^3Br^3O^2 \text{ précip.} + NaBr \text{ diss.} + HBr \text{ diss.} + \ldots \ 51^{Cal},16$$

On a d'ailleurs pour la neutralisation par la soude étendue du phénol monobromé :

$$C^{12}H^5BrO^2 \text{ liq.} + NaO \text{ étend.} \ldots\ldots\ldots\ldots + 7^{Cal},43$$
$$\text{» sol.} + \text{»} \ldots\ldots\ldots\ldots 4,42$$

En retranchant $+ 13,7 - 4,4 = + 9^{Cal},3$ du nombre précédent, on obtient, en définitive, pour la réaction :

$C^{12}H^5BrO^2$ sol. + $2Br^2$ diss. = $C^{12}H^3Br^3O^2$ sol. + 2HBr diss.... + 42^{Cal}.
at. : C^6H^5BrO sol. + $2Br^2$ diss. = $C^6H^3Br^3O$ sol. + 2HBr diss.... + 42.

La même expérience effectuée directement avec de l'eau de brome et le monobromo-phénol liquide, a donné + $45^{Cal},36$; soit pour le corps solide $42^{Cal},35$, ce qui concorde avec le résultat précédent et donne pour moyenne $42^{Cal},2$.

On en déduit pour chaleur de formation du phénol monobromé.

$C^{12}H^6O^2$ diss. + Br^2 diss. = $C^{12}H^5BrO^2$ sol. + HBr diss.... + $26^{Cal},1$
at. : C^6H^6O diss. + Br^2 diss. = C^6H^5BrO sol. + HBr diss.... + 26,1

En résumé nous voyons que :

$C^{12}H^6O^2$ diss.	+ Br^2 diss.	= $C^{12}H^5BrO^2$ sol.	+ HBr diss....	+ $26^{Cal},1$
»	» + $2Br^2$ diss.	= $C^{12}H^4Br^2O^2$ »	»	46,0
»	» + $3Br^2$ diss.	= $C^{12}H^3Br^3O^2$ »	»	68,3

Ces nombres sont à peu près proportionnels, quoique suivant une progression légérement décroissante. Pour les rendre plus comparables, on peut les rapporter aux corps séparés de l'eau, les phénols étant solides et l'hydracide gazeux, on arrive ainsi aux nombres cités au début de ce chapitre.

MM. Berthelot et Werner ont encore mesuré la chaleur dégagée lorsque les isomères de position éprouvent des transformations parallèles; par exemple lorsque les phénols d'atomicité diverses se combinent aux bases, au brome etc.

Voici les conclusions qu'ils ont tiré de leur travail[1] :

Les phénols diatomiques hydroquinon et résorcine $C^{12}H^6O^4$[at. $C^6H^4(OH)^2$] *jouent le rôle de phénols bibasiques;* c'est-à-dire que leur saturation par les bases dégage environ deux fois plus de chaleur que la saturation du phénol par les mêmes bases.

Le troisième biphénol, la pyrocatéchine au contraire se comporte thermiquement, à l'égard de la soude, comme un phénol alcool.

Les phénols triatomiques pyrogallol et phloroglucine se comportent à la façon d'un phénol bibasique et d'un alcool ordinaire :

Voici les nombres trouvés.

1. *Comptes rendus*, t. C, 2 mars 1885.

Neutralisation de la résorcine dissoute dans l'eau.

Dissolution :			$-3^{Cal},24$	
$C^{12}H^6O^4$ ($1^{éq} = 3$ lit)	$+ 1^{er}\ \frac{1}{2}$ NaO (1 lit.), vers 10°. .		$+4,182$	8,226
»	$+ 2^{e}\ \frac{1}{2}$ NaO	»	$+4,044$	
»	$+ 3^{e}\ \frac{1}{2}$ NaO	»	3,881	7,359
»	$+ 4^{e}\ \frac{1}{2}$ NaO	»	3,478	
»	$+ 5^{e}\ \frac{1}{2}$ NaO	»	0,705	0,705
»	$+ 6^{e}\ \frac{1}{2}$ NaO	»	0,000	

Ces nombres montrent que la neutralisation de la seconde basicité n'est pas tout à fait complète tout d'abord et exige un excès d'alcali : ce qui indique que le second composé bibasique est plus dissocié par l'eau que le premier.

Neutralisation de l'hydroquinon.

Dissolution :			$-4^{Cal},18$.	
$C^{12}H^6O^4$ (6 lit.)	$+ 1^{er}$ NaO (1 lit.), vers 11°		$+ 8,00$	15,56
»	$+ 2^{e}$ NaO	»	$+ 6,36$	
»	$+ 3^{e}$ NaO	»	$+ 1,20$	
»	$+ 4^{e}$ NaO	»	0,00	

Neutralisation de la pyrocatéchine.

Dissolution :			$-2^{Cal},92$	
$C^{12}H^6O^4$ (6 lit.)	$+ 1^{er}$ NaO (2 lit.), à 11°.		$+ 6,257$	8,267
»	$+ 2^{e}$ NaO	»	$+ 1,405$	
»	$+ 3^{e}$ NaO	»	$+ 0,605$	

Neutralisation de la phloroglucine.

Dissolution :			$-6^{Cal},68$	
$C^{12}H^6O^6$ (12 lit.)	$+ 1^{er}$ NaO (2 lit.), à 11°.		$+ 8,347$	18,269
»	$+ 2^{e}$ NaO	»	$+ 8,386$	
»	$+ 3^{e}$ NaO	»	$+ 1,536$	
»	$+ 4^{e}$ NaO	»	$+ 0,000$	

Neutralisation du pyrogallol.

Dissolution :	$-3^{Cal},713$	
$C^{12}H^6O^6$ (12 lit.) + 1er NaO (2 lit.), à 11°.	+ 6,397	13,80
» + 2^e NaO »	+ 6,386	
» + 3^e NaO »	+ 1,021	
» + 4^e NaO »	+ 0,000	

Les résultats inscrits dans les tableaux précédents indiquent d'une manière suffisante la méthode employée par MM. Berthelot et Werner : c'est la méthode calorimétrique qui sert à la détermination de la chaleur de formation des sels dissous.

De son côté M. Werner a mesuré la chaleur de neutralisation par la soude des divers phénols bromés, et a obtenu ces résultats[1] :

	Solide.	Liquide.	Dissous.
Phénol $C^{12}H^6O^2$.	+5,3	+7,4	+7,5 (Berthelot.)
Phénol bromé $C^{12}H^5BrO^2$. .	+4,4	+7,4	+8,0
— bibromé $C^{12}H^4Br^2O^2$.	+4,9	+8,4	»
— tribromé $C^{12}H^3Br^3O^2$	+5,4	»	»

« On voit, ajoute M. Werner, que les chaleurs de neutralisation du phénol et de ses dérivés bromés sont à peu près les mêmes dans l'état solide. Il serait intéressant de les comparer dans l'état dissous. En effet, les phénols chlorés et les phénols nitrés ne diffèrent pas beaucoup à cet égard entre eux et avec le phénol pris dans l'état solide d'après les mesures de MM. Berthelot et Louguinine, tandis que les différences s'accentuent avec le degré de substitution dans l'état dissous :

	Solide.	Dissous.
$C^{12}H^6O^2$	+5,3	+ 7,5
$C^{12}H^5(AzO^4)O^2$ (ortho).	»	+ 9,3
$C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$.	+6,6	+13,7
$C^{12}H^6O^2$.	+5,3	+ 7,5
$C^{12}H^5ClO^2$ (méta).	+7,1	+ 7,8
$C^{12}H^4Cl^2O^2$ (méta).	+4,8	+ 9,1

« C'est surtout la dissolution qui développe la diversité dans le caractère acide, lequel s'accuse de plus en plus à mesure que la substitution par les éléments électronégatifs devient plus avancée. »

MM. Berthelot et Werner ont encore mesuré les chaleurs de neutralisation

1. Werner. *Comptes rendus*, 26 mai 1884.

des acides oxybenzoïques. Nous venons de voir que les dérivés métabenzéniques et parabenzéniques répètent deux fois vis-à-vis des bases la fonction phénolique, tandis que les dérivés orthobenzéniques la manifestent une fois de moins. Il importait donc de savoir si cette relation pouvait être généralisée ; or MM. Berthelot et Werner ont constaté que les résultats obtenus sur les trois acides oxybenzoïques isomères lui sont entièrement conformes.

Voici les faits[1].

Acide orthoxybenzoïque ou salicylique.

1° $C^{12}H^6O^6$ (1 eq. = 69 lit.) + 1er NaO (1 eq. = $6^{lit},9$) à 10°.	+ $12^{Cal},91$
» + 2e NaO » ..	+ 0 ,81
Total. . .	$13^{Cal},72$
2° Acide solide + NaO (1 eq. = 4 lit.).	+ $6^{Cal},56$
» + NaO (1 eq. = 2 lit.).	+ 2 ,07
Total. . .	$8^{Cal},63$
Chaleur de dissolution de l'acide.	— 6,55

Acide métaoxybenzoïque.

		NaO = 5 lit.
$C^{14}H^6O^6$ diss. (1 eq. = 60 lit.) + 1er NaO (1 eq. = 6 lit.). .	+ 13,28	+ 12,8
» 2e NaO »	8,42	+ 8,20
Total. .	21,70	
» 3e NaO.		+ 0,70
» 4e NaO.		+ 0,00
Total.		21,70
Chaleur de dissolution de l'acide.	— 6,18	

Acide parabenzoïque.

Chaleur de dissolution de l'acide déshydraté.	— 5,58
Acide dissous + 1er NaO étendue dégage	+ 12,97
» 2e NaO.	+ 9,53
Total. . .	22,50

Voici encore, d'après M. Berthelot, les chaleurs de saturation de phénols-alcools et de phénols-aldélydes[2].

1. *Bulletin de la Société chim.*, t. XLV, n° 2, p. 61.
2. *Bulletin de la Société chim.*, t. XLV, n° 2, p. 67.

Saligénine.

$C^{14}H^8O^4$ (1 éq. = 40 lit.) + 1er NaO étendue. . . . . + 6,22
— + 2e NaO. . . . . + 0,00

Aldéhyde salicylique.

$C^{14}H^6O^4$ (40 lit.) + 1er NaO (4 lit.). . . . . + 8,01
— 2e NaO. . . . . + 0,00

Acide para-oxybenzoïque.

$C^{14}H^6O^4$ (40 lit.) + 1er NaO (4 lit.). . . . . + 9,12
— 2e NaO. . . . . + 0,00

Enfin nous avons, nous-même, déterminé les chaleurs de formation de quelques-uns des sels des trois acides phtaliques isomères. A cet effet, nous avons commencé à préparer les acides purs : l'acide orthophtalique par cristallisations de l'acide du commerce ; ses isomères par oxydation des glycols correspondants à l'aide du permanganate de potasse, ainsi qu'il a été dit au chapitre qui traite de la préparation des produits.

Acide phtalique (*ortho*) :

Dissolution. . . . . — 4,9

$C^{16}H^6O^8$ diss. (7gr p. litre) + 1er NaO (1 lit.). . + 14Cal,7 } 27,3
— + 2e NaO. . . . . + 12 ,6 }

Les autres acides phtaliques sont à peu près insolubles. Comparons donc ces corps non dissous :

Acide phtalique (solide) + 2NaO = phtalate dissous + H^2O^2. . + 22Cal,06
Acide métaphtalique (solide) + 2NaO = » . . + 17,5
Acide paraphtalique (solide) + 2NaO = » . . + 16,5

La dissolution dans l'eau de 1 *moléc. d'orthophtalate* $C^{16}H^4O^8Na^2$ dégage + 0,24
» » *métaphtalate* » — 0,80
» » *paraphtalate* » — 0,60

D'où l'on tire pour les chaleurs de formation :

Orthophtalate de soude solide (eau liquide). . . . . . . + 51Cal,6
Métaphtalate » » . . . . + 28,1
Paraphtalate » » . . . . + 26,9

Les chaleurs de formation des sels de plomb et d'argent ont aussi été déterminées :

Orthophtalate de plomb $C^{16}H^4O^8Pb^2$	. . . .	$+ 9^{Cal},7$
Métaphtalate » »	. . . .	+ 6,8
Paraphtalate » »	. . . .	+ 8,0
Orthophtalate d'argent $C^{16}H^4O^8Az^2$	. . . .	$+ 9^{Cal},8$
Métaphtalate » »	. . . .	+ 8,8
Paraphtalate » »	. . . .	+ 11,8

Pour faire comprendre l'utilité des mesures précédentes, citons quelques exemples empruntés aux mémoires de M. Berthelot[1]. Voulons-nous savoir quelle est la fonction chimique des crésylols, dissolvons-les dans l'eau et traitons-les par une dissolution de soude.

Crésylol (para) :

Chaleur de dissolution.	— 2,08	
Solution + NaO (1 eq. = lit.).	+ 7,79	8,19
On ajoute $\frac{1}{2}$ NaO.	+ 0,40	

Crésylol (ortho) :

Chaleur de dissolution.	— 2,13	
Solution + NaO.	+ 7,64	8,27
On ajoute $\frac{1}{2}$ NaO.	+ 0,43	

On voit que ces deux isomères fournissent des nombres extrêmement voisins de ceux du phénol ordinaire; on pourrait donc prévoir la fonction chimique de ces deux corps, si elle n'était connue.

L'acide mellique est regardé comme hexabasique à fonction simple : les expériences thermiques sont conformes à cette manière de voir : Les trois premiers équivalents d'alcali dégagent $44^{cal},50$, les trois derniers un peu moins $39^{cal},13$.

1. *Bulletin de la Société chim.*, t. XLV, n° 2, p. 77.

CHAPITRE V

RELATIONS ENTRE LA PHYSIQUE ET LA CHIMIE

Réactions réversibles. — H. Sainte-Claire Deville, après avoir découvert la dissociation, signala l'analogie qui existe entre ce phénomène et la vaporisation. Certains corps, par l'effet de la chaleur, éprouvent une décomposition progressive caractérisée par une tension de dissociation, susceptible comme la tension d'une vapeur d'être mesurée en millimètres de mercure.

L'expérience de M. Debray sur la décomposition du spath d'Islande est le type d'un cas particulier de dissociation dans lequel la tension ne dépend que de la température. Elle a permis de rattacher la chimie à la thermodynamique. Les formules attribuées par M. Clausius aux phénomènes de vaporisation et de fusion sont en effet directement applicables à la dissociation du spath d'Islande ainsi que M. Moutier[1] l'a établi. La principale relation introduite par M. Moutier dans l'étude de la dissociation est l'équation des changements d'état physique dont Clapeyron avait indiqué les premiers éléments et dont M. Clausius a précisé les termes. Elle s'écrit :

$$L = AT\,(v' - v)\,\frac{dp}{dt}$$

p représente alors la tension de dissociation à la température absolue T ;

A l'équivalent calorifique du travail ;

L la quantité de chaleur absorbée par la décomposition d'un kilogramme d'un corps composé à la température T, sous une pression constamment égale à la tension de dissociation p ;

v le volume occupé par un kilogramme du corps composé à la température T sous la pression p ;

v' le volume occupé dans les mêmes conditions par un kilogramme du mélange formé par les éléments dissociés.

L'équation de M. Clausius indique non seulement les variations qu'éprouve

1. Moutier. *Comptes rendus*, juin 1871. Le mémoire de M. Peslin est postérieur : *Annales de physique et de chimie*, septembre 1871.

la tension de dissociation sur l'influence de la température, elle permet encore d'apprécier la quantité de chaleur absorbée par la décomposition d'un kilogramme d'un corps à une température déterminée T et à une pression fixe p correspondant à la tension de dissociation observée à T^0.

Ainsi, lorsque la tension de dissociation est une fonction de la température seule, en d'autres termes, quand l'action chimique est réversible, la chaleur dégagée par la combinaison est reliée rigoureusement à certaines données physiques.

MM. Troost et Hautefeuille en étudiant les transformations isomériques du paracyanogène en cyanogène, de l'acide cyanique en acide cyanurique, du phosphore rouge en phosphore blanc, etc., ont étendu la voie de la thermodynamique dans le champ de la chimie. Les expériences de ces savants maîtres prouvent en effet la réversibilité de ces phénomènes, de sorte qu'avec M. Moutier nous pouvons d'après l'équation

$$L = AT(v' - v)\frac{dp}{dt}$$

calculer la chaleur de polymérisation de chacun de ces composés, la courbe des tensions de transformation $p = f(t)$ étant connue.

Réactions irréversibles. — La chaleur dégagée dans les actions chimiques est l'une des données expérimentales qui, sous l'impulsion de M. Berthelot, prend une place prépondérante. Déjà les travaux de l'illustre savant, ceux de MM. Sarrau, Vieille, Louguinine, Thomsen, ont fourni des résultats d'une importance bien connue.

Malheureusement il n'est pas toujours aisé de déterminer avec une approximation suffisante la quantité de chaleur dégagée dans la combinaison de deux corps, car cette quantité dépend des conditions dans lesquelles la décomposition s'effectue; et si, dans le cas des réactions réversibles, on arrive indirectement à la mesure rigoureuse de la chaleur dégagée, il n'en est plus de même dans les réactions irréversibles qui sont les plus nombreuses. Dans l'étude thermique de l'isomérie, par exemple, la détermination directe est le plus souvent impuissante à l'établissement des données : elle n'indique pas de différence sensible entre les chaleurs de formation de deux isomères, ce qui est inadmissible. Une seule marche, celle qu'ont suivie récemment MM. Berthelot et Werner dans leur étude des acides oxybenzoïques est susceptible d'une grande précision [1].

Elle repose sur ce principe : L'eau de brome transforme une solution d'acide ortho-oxybenzoïque (acide salicylique) ou d'acide para-oxybenzoïque en un même produit final ; le tétrabromophénol de Bénédickt :

1. *Bulletin de la Société chim.*, t. XLV, n° 2, p. 65.



La réaction qui exprime cette transformation est :

$$C^{14}H^6O^6 + 4Br^2 = 4HBr + C^2O^4 + C^{12}H^3Br^3O^2$$

at. $$C^7H^6O^3 + 4Br^2 = 4HBr + CO^2 + C^6H^3Br^3,OBr^3.$$

Supposons l'acide para-oxybenzoïque formé avec une plus grande quantité de chaleur que l'acide ortho-oxybenzoïque ; pour arriver au même état final, le premier exigera alors moins de chaleur que le second, et la différence mesurera l'excès de chaleur préalablement possédé par l'acide méta-oxybenzoïque. Cette méthode est d'une très grande précision, et l'excès trouvé pour l'exemple précédent est environ $1^{Cal},2$ par molécule d'acide solide.

La méthode de MM. Berthelot et Werner n'est pas générale, et celle de M. Louguinine ne serait pas exempte d'incertitudes dans le cas de composés chlorés, c'est pourquoi nous avons cherché une solution indirecte du problème.

M. Louguinine a étudié avec beaucoup de soin la chaleur de combustion d'un certain nombre d'isomères appartenant à la série grasse et réussi à trouver des différences. La méthode qu'il a suivie est décrite dans les *Annales de chimie et de physique* (t. XXVII ; 1882) et voici quelques-uns des résultats publiés par cet habile physicien[1].

Alcool propylique normal, $481^{Cal},7$ (moyenne de plusieurs expériences dont les résultats ont varié entre 480,4 et 483,7.)

Fabre et Silbermann avaient trouvé avec le calorimètre à mercure. 481,2

Alcool propylique secondaire. $479^{Cal},5$ (moyenne comprise entre . . . . . 480,4 et 478,7

Alcool isobutylique . . . . . 638,5 (moyenne comprise entre . . . . . 637,5 et 641,4

Alcool isobutyl. de fermentation. 636,7

Actions physiques. — Avant d'exposer le résultat de nos réflexions sur la différence des chaleurs de combinaison des isomères avec les haloïdes, indiquons la démonstration d'une formule admise par M. Person[2] et démontrée ensuite expérimentalement par M. Ed. Desains dans ses recherches sur la solidification d'un liquide refroidi au-dessous de son point de fusion[3].

1. *Bulletin de la Société chim.*, t. XXXIV, p. 681 et t. XXXVI, p. 309.
2. *Annales de chimie et de physique.* 3e série, t. XXI, p. 312.
3. *Annales de chimie et de physique.* 3e série, t. LXIV, p. 448.

L étant la chaleur latente de fusion d'un corps au point de fusion t.

L′ la chaleur latente du même corps à la température de surfusion t'.

C la chaleur spécifique solide; C′ la chaleur spécifique liquide.

M. Person a écrit :

$$L - L' = (C' - C)(t - t')$$

Démontrons cette formule et discutons-la.

Si la chaleur spécifique d'un corps était indépendante de la température, il faudrait pour l'échauffer, à pression constante, depuis le 0 absolu jusqu'à la température absolue T une quantité de chaleur CT; en réalité, puisque C est fonction de la température, il faudra une quantitée de chaleur représentée par

$$\int_0^T C dT.$$

Supposons, ainsi que cela arrive pour certains corps (glycérine, etc.), que le corps puisse rester indéfiniment en surfusion. En appelant C′ la chaleur spécifique du corps à l'état liquide, la quantité de chaleur qu'il possédera depuis le 0 absolu jusqu'à T sera $\int_0^T C' dT$. Si T est la température de fusion, cette dernière expression équivaudra à $\int_0^T C dT +$ la chaleur latente L de fusion

$$\int_0^T C' dT = \int_0^T C dT + L.$$

Expression que l'on peut écrire :

$$\int_0^T (C' - C) dT = L.$$

Dans le cas particulier où, entre deux températures T et T′, les chaleurs spécifiques demeurent sensiblement constantes, l'équation devient

$$(C' - C) \int_0 dT = L$$

ou

$$(C' - C)T = L \qquad (1)$$

Si le corps au lieu de fondre à T reste en surfusion jusqu'à la température T′, rien n'est changé aux raisonnements précédents et l'on peut poser

$$(C' - C)T' = L' \qquad (2)$$

En combinant les équations (1) et (2), on trouve

$$(C' - C)(T - T') = L - L'$$

ou

$$(C' - C)(t - t') = L - L',$$

puisque

$$T = 273 + t$$

et que

$$T' = 273 + t'.$$

La théorie précédente explique encore de singulières concordances résultant des expériences de Person.

D'après ce physicien, un certain nombre de corps se comporteraient à l'égard de la chaleur comme si leur zéro absolu correspondait à -160° environ; c'est-à-dire qu'au-dessous de 160° ces corps ne posséderaient plus de chaleur. En d'autres termes, la formule empirique

$$L = (160^\circ + t)(C' - C)$$

dans laquelle L désigne la chaleur latente de fusion, C′ la chaleur spécifique liquide, C la chaleur spécifique solide, est satisfaite pour un grand nombre de corps : soufre, salpêtre, etc. Pour appliquer cette formule, M. Person suppose, il est vrai, que C′ et C restent constants, ce qui est inexact; mais il est possible que la différence $C' - C$ reste sensiblement constante pour les corps soumis à l'expérience[1]. M. Person en concluait que le zéro absolu, dans la pratique, se rapprochait de -160° centigrades; il apportait à l'appui de son opinion les expériences de Pouillet sur la température des espaces célestes.

Les expériences de MM. Cailletet, Pictet, Wroblewski et Olzewski sur la liquéfaction des gaz démontrent le néant de cette hypothèse; d'un autre côté la formule rationnelle qui donne L en fonction des chaleurs spécifiques est, nous venons de le voir :

$$L = \int_0^T (C' - C)dT.$$

Si, pour un certain nombre de corps, L est nul à -160°, c'est-à-dire à la température absolue, 113°, cela signifie que l'intégrale $\int_0^{113} (C' - C)dT$ est nulle pour les corps considérés.

Il n'est pas illogique de supposer cette quantité nulle parce que la différence $C' - C$ est toujours nulle à partir de 113° et au-dessous, ce qui revient à dire que pour les corps considérés la chaleur spécifique solide se confond avec la chaleur spécifique liquide, en d'autres termes que ces corps sont forcément solides au-dessous de 113°. Il n'existerait donc aucun moyen de main-

1. Aucune recherche n'a été tentée dans cette voie.

tenir en surfusion au-dessous de 113° ($t = -161$) les corps dont parle M. Person, et l'expression générale de leur chaleur latente sous pression constante aurait pour expression :

$$L = \int_{113}^{T} (C' - C) dT.$$

Revenons à la chimie. Si, au zéro absolu, l'énergie chimique cessait tout aussi bien que l'énergie mécanique ou calorifique, un raisonnement semblable à celui qui nous a permis de donner l'expression de la chaleur latente de fusion nous permettrait aussi de trouver la chaleur de formation d'un corps : une telle supposition paraissant peu fondée, nous allons exposer une autre méthode qui, si elle ne donne la valeur de la chaleur de formation, donne du moins des indications sur la chaleur dégagée dans l'attaque des isomères.

RELATION ENTRE LES CONSTANTES PHYSIQUES DES ISOMÈRES

Nous avons remarqué dans la suite de nos expériences que, toutes choses égales, l'isomère dont la densité solide est la plus grande se forme plus aisément que ses semblables. Par exemple, le bibromure paraxylénique, qui est le plus dense des bromures xyléniques, prend naissance avec une extrême facilité si on laisse tomber du brome goutte à goutte dans un mélange de xylènes chauffés à 140°. A tel point que si l'on bromure le xylène commercial, presque tout le paraxylène qu'il contient passe à l'état d'éther bromhydrique que l'on sépare par refroidissement des nombreux composés formés en même temps que lui. Bien plus, un mélange de métaxylène avec peu de paraxylène fournit principalement du bibromure paraxylénique lorsqu'on y verse du brome à chaud : ce phénomène inattendu a induit en erreur plusieurs chimistes qui ont décrit le dérivé paraxylénique, légèrement imprégné de ses isomères, comme dérivé soit de l'orthoxylène, soit du métaxylène [1].

De même que le bichlorure paraxylénique, plus dense que ses isomères, se forme avec la plus grande facilité dans la chloruration du xylène commercial, et c'est dans cette réaction que MM. Lauth et Grimaux l'ont obtenu pour la première fois.

Dans les réactions où les trois xylènes prennent naissance à la fois (distillation de la houille, action du chlorure de méthyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium), celui dont la chaleur spécifique est moindre se forme en plus grande quantité.

Cette remarque m'a conduit à chercher s'il n'existait aucune corrélation entre la densité solide des isomères et leur chaleur spécifique :

Densités et chaleurs spécifiques. — Des tableaux (IV) et (VI) qui donnent les densités et les chaleurs spécifiques des solides, nous déduisons le tableau suivant, dans lequel la troisième colonne indique le produit de la densité par la chaleur spécifique.

1. Radziszewski et Wispek, *Berichte*, 1882, p. 1743. Rayman, *Soc. ch.*, t. XXVI, 42.

Bibromures $C^{12}H^4(C^2H^2Br)^2$:

	Densités.	Chal. spéc.	Produit C×D.
Paraxylène......	2,012	0,180	0,362
Orthoxylène.....	1,988	0,183	0,363
Métaxylène,.....	1,959	0,184	0,360

Bichlorures $C^{12}H^4(C^2H^2Cl)^2$:

	Densités.	Chal. spéc.	Produit C×D.
Paraxylène......	1,417	0,282 (0,318 entre 20°-77°)	0,400
Orthoxylène.....	1,393	0,289	0,395

Tétrachlorures $C^{12}H^4(C^2HCl^2)^2$:

	Densités.	Chal. spéc.	Produit C×D.
Paraxylène......	1,606	0,242	0,393
Orthoxylène.....	1,601	0,240	0,390

Acides oxybenzoïques $C^{12}H^4 \left\{ \begin{matrix} O^2H \\ C^2O^4H \end{matrix} \right.$:

	Densités.	Chal. spéc.	Produit C×D.
Acide para-oxybenz. .	1,495	0,270 (?)	0,405
Acide ortho-oxybenz..	1,437	0,285 (?)[1]	0,410

	Densités.	Chal. spéc.	Liq. entre 15° et 90°.
Paraxylène......	1,041	0,343 (sol.)	0,428
Orthoxylène.....	1,000 (?)	»	0,431
Métaxylène......	(?)	»	0,420

On voit que le produit de la chaleur spécifique par la densité, pour les bromures, donne un résultat identique; les chlorures fournissent également des nombres voisins. J'ai étendu cette remarque à d'autres isomères, aux tétra-chlorures et acides oxybenzoïques. La lecture du tableau ci-dessus montre donc que :

Relation I. — *Pour les isomères de position, le produit de la densité par la chaleur spécifique est constant.*

Nous avons en outre vérifié que les *corps isomériques possèdent même coefficient de dilatation sous pression constante.* — De ces deux propositions découle une conséquence :

M. J. Moutier a établi que pour des corps qui posséderaient même coefficient

1. Ces deux nombres ne sont qu'approximatifs, les acides benzoïques étant volumineux, mauvais conducteurs, altérables par l'eau.

de dilatation sous pression constante et sous volume constant, le produit de la chaleur spécifique par la densité serait constant.

En appliquant une réciproque de cette proposition nous pouvons conclure que :

Relation II. — *Les isomères de position possèdent même coefficient de dilatation sous volume constant.*

Ces relations ont leur base dans l'expérience; elles paraissent s'étendre à plusieurs classes d'isomères de position, et présentent quelque intérêt à cause de ce caractère de généralité. De plus, elles rattachent l'un à l'autre les deux cas mentionnés ci-dessus : formation presqu'exclusive du métaxylène et du bromure paraxylénique; car affirmer qu'un isomère est le plus dense, c'est dire qu'il possède la plus petite chaleur spécifique.

En admettant que la chaleur de combinaison mesure l'affinité chimique, ce qui est sensiblement vrai pour les réactions vives, il devient vraisemblable que le parabromure xylénique dégage pour se former plus de chaleur que ses deux isomères; car la réaction du brome à chaud sur les xylènes est une action vive. Cela revient à dire que la chaleur dégagée par la substitution du brome à l'hydrogène dans un carbure est liée à la densité solide du composé.

Voici comment on peut concevoir cette corrélation : pour les corps solides, le travail extérieur (produit par la dilatation) est très petit; si la température est très basse, le travail intérieur devient lui-même très petit, partant très voisin pour deux isomères : la chaleur spécifique des bromures xyléniques montre que le travail interne est petit vers la température ordinaire; elle se rapproche en effet de 0,164, chaleur spécifique absolue (c'est-à-dire chaleur spécifique des bromures exempts de travail interne). Il ne nous reste donc à envisager dans de tels corps que l'attraction chimique, c'est-à-dire l'affinité. Or il est évident que l'affinité entre deux particules sur lesquelles on n'a pas à tenir compte du travail interne est d'autant plus grande que les deux particules sont plus rapprochées : cette supposition est du moins conforme aux lois de l'attraction. Et l'isomère dans lequel les particules sont plus rapprochées est évidemment le plus dense. Pour détruire l'attraction des particules dans celui-ci, il faudra évidemment plus de travail que pour obtenir le même effet sur un isomère moins dense.

Ces considérations ne s'appliquent pas aux liquides; car, dans la chaleur de formation des liquides, est contenue la chaleur de fusion qui dépend de la contraction du liquide lorsqu'il passe à l'état solide, phénomène dans lequel le travail interne n'est plus négligeable[1].

D'après ce qui précède, la différence de densité de deux solides isomères donnerait le sens de la chaleur de transformation de 2 corps formés en partant de composants identiques; et, de fait, les expériences de MM. Berthelot et Werner, que nous avons relatées, indiquent que la chaleur de transformation de l'acide

1 Cela résulte de l'examen de l'équation de Clapeyron : $l = \frac{1}{425} T(v' - v) \frac{dp}{d}$.

para-oxybenzoïque en acide salicylique (ortho-oxybenzoïque) est $+1{,}2$; or les densités que nous avons trouvées donnent une différence positive $1{,}495 - 1{,}437 = +0{,}048$ pour ces acides qui tous deux se font par l'action de CO^2 sur le phénate de soude.

Nous voilà loin des principes rationnels qui ont été appliqués aux actions réversibles, et cependant, il existe une théorie rationnelle des réactions irréversibles : La théorie de M. Gibbs donne les conditions d'équilibre dans une réaction où tous les termes sont connus. Elle repose sur l'inégalité établie par M. Clausius pour exprimer la non-réversibilité d'un cycle

$$\sum \frac{dQ}{T} > 0$$

(dQ chaleur dégagée), et sur la conception de l'énergie libre, due à M. Clausius.

M. Clausius sépare la chaleur dégagée dans une réaction chimique en deux portions : la *chaleur compensée* et la *chaleur non compensée*.

La chaleur compensée dépend uniquement de la température et des valeurs initiales et finales d'une fonction mathématique de l'état des corps appelée *entropie*.

La chaleur non compensée est toujours positive; elle correspond à un *travail non compensé* qui a pour expression la variation prise en signe contraire d'une fonction nommée *énergie-libre*.

S'appuyant sur l'inégalité $\sum \frac{dQ}{T} > 0$, M. Gibbs a énoncé ce principe :

Dans une transformation isothermique, l'équilibre a lieu lorsque l'énergie libre est minima.

Ce principe conduit à une théorie des réactions limitées, que M. Lemoine a exposée dans son beau mémoire sur les équilibres chimiques[1]; il marque à l'énergie libre une place importante dans l'étude des actions chimiques.

Depuis, M. Helmholtz, dans ses recherches sur la pile au chlorure de mercure, a réussi à prouver que la chaleur non compensée se confond avec la chaleur voltaïque[2], en sorte qu'il devient possible de mesurer la chaleur non compensée.

Nous avons avons jugé utile de mentionner des travaux aussi importants, quoiqu'ils sortent du cadre que nous nous étions tracé.

1. G. Lemoine. Équilibre chimique : *Encyclopédie* Fremy.
2. Moutier (Journal *la Lumière électrique*, août 1884) a traduit le travail de M. Helmholtz.

TABLE DES MATIÈRES

Densités et relations calorifiques :

CHAPITRE V

RELATIONS ENTRE LA PHYSIQUE ET LA CHIMIE

15153. — Imp. générale A. Lahure, 9, rue de Fleurus, à Paris.